Löslichkeit der Phosphat- und Silikatzemente.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Zahnheilkunde

der Hohen Medizinischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Ludwig Jakob

approb. Zahnarzt aus Bamberg.

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Juni 1935.

1938

Buchdruckerei Karl Döres, Erlangen, Jägerstr. 3

1939 №21

Referent: Professor Dr. Greve.

Dekan: Professor Dr. Jamin.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Löslichkeit der Phosphat- und Silikat-Zemente.

Das Studium der Geschichte der Zahnheilkunde zeigt mit aller Deutlichkeit, daß die konservierende Zahnheilkunde sehr vernachlässigt wurde. Man schenkte nur der chirurgischen und technischen Behandlung der Zähne größere Beachtung, während auf dem Gebiete der Erhaltung der Zähne durch Entfernung erkrankter Zahnsubstanz und Füllung des entstandenen Hohlraums mit irgend einem Material nur verhältnismäßig wenig Versuche unternommen wurden, die aber bald wieder in Vergessenheit gerieten. Erst zu Beginn des 18. Jahrhunderts fanden sich verschiedene Zahnärzte, die systematisch an die Heilung der Zahnkrankheiten und vor allem an die Behebung der Karies herangingen. Zunächst verwendete man als Füllungsmaterial Gold und Silber, später erachtete man Zinn und Blei wegen des teuren Preises des Goldes als zweckmäßiger. Gegen 1770 gelang es einem Deutschen (Hirsch) ein Material herzustellen, das aus einem Kitte von Terpentin und ungelöschtem Kalk bestand; das Ganze wurde mit Leinöl angerührt. Diese Masse kann man als Vorläufer unserer heutigen Pasten- und Zement-Füllungen ansehen. Gewaltige Fortschritte brachte erst das 19. und 20. Jahrhundert. Im Jahre 1878 wurden von Rostaing die heute noch gebräuchlichen, aber seither sehr verbesserten Zink-Oxyphosphat-Zemente erfunden. Ich möchte nur ganz kurz erwähnen, daß als unmittelbarer Vorläufer dieser Phosphate das Zink-Oxy-Chlorid-Zement, auch Chlor-Zink-Zement genannt, betrachtet werden kann. Dieses bestand aus Zinkoxyd, das mit einer konzentrierten Chlorzinklösung angerührt wurde. Das Ganze reagierte aber infolge der Hydrolyse sauer, war also als Füllmaterial ungeeignet und löste sich auch verhältnismäßig schnell auf.

Unter Zement im allgemeinen versteht man die Kombination eines festen Stoffes in Pulverform mit Wasser oder einer wässerigen Lösung derart, daß ein Gemenge dieser beiden Komponenten eine gewisse Zeit lang formbar bleibt, dann erstarrt und einen festen Körper bildet.

Im allgemeinen kann man zwei Gattungen von Zementen unterscheiden:

1. solche, bei denen bloßes Wasser zum Anmachen benützt wird: Bauzemente, Gips;
2. solche, bei denen wässerige Lösungen zur Verwendung gelangen.

Man unterscheidet heute Zink-Phosphat-Zemente, Silikat-Zemente und Stein-Zemente. Das Pulver der Phosphatzemente besteht zum größten Teil aus Zinkoxyd, dem häufig ein geringer Prozentsatz anderer Oxyde zur Regulierung der Abbindung und zur Erhöhung der Härte zugesetzt ist. Die Flüssigkeit besteht aus Ortho-Phosphorsäure, die z. T. durch Al-Hydroxyd und Zink-Oxyd abgesättigt ist.

Das Pulver der Silikatzemente stellt man durch Zusammenschmelzen von Tonerde (Al-Hydroxyd) und Kieselsäure (Quarz: SiO_2) mit verschiedenen Zusätzen und Flußmitteln her, die die theoretische Deutung der Verhältnisse sehr erschweren. Die Flüssigkeit besteht wie bei den Zinkphosphatzementen aus einer teilweise abgesättigten Phosphorsäure.

Die Steinzemente stellen eine Vereinigung von Zink-Phosphat-Zement und Silikat-Zement dar; die Annehmlichkeiten der beiden Zemente sollen dadurch in sich vereinigt sein, wobei allerdings der Vorzug der Silikatzemente, transluzent zu sein, verloren geht.

Im großen und ganzen kann man sagen, daß die Zusammensetzung der vielen Zemente, die im Umlauf sind, annähernd die gleiche ist, aber trotzdem kann die Güte der einzelnen Fabrikate verschieden sein. Es kommt eben hauptsächlich darauf an, wie das Zement hergestellt wird. Dabei spielen wohl die wesentlichste Rolle die Brenndauer, Temperaturhöhe für den Glühprozeß und das Mischungsverhältnis der Flüssigkeit.

Die Beigabe eines Neutralsalzes bei manchen Fabrikaten (Neutralsalz derselben Säure!) hat den Zweck, die H-Ionenkonzentration herabzusetzen, so daß also das bestehende Gleichgewicht durch den Ueberschuß an Säure-Ionen zu Gunsten einer langsamen Abbindung verschoben wird. Durch Zuhilfenahme des Massenwirkungsgesetzes erklärt sich dieser Vorgang einwandfrei. Das M-Gesetz lautet: Die Gleichgewichtskonstante K ist gleich dem Produkt der Konzentrationen sämtlicher Molekülgattungen der einen Seite, dividiert durch das Produkt der Konzentrationen sämtlicher Molekülgattungen der anderen Seite einer chemischen Gleichung. Wendet man das Massenwirkungsgesetz auf die Dissoziation eines Elektrolyten an, so sind hierbei, wie stets, die Ionen als selbständige Molekülgattungen zu behandeln. Auf Phosphorsäure angewendet:

$$\underset{c_1}{H_3'''} + \underset{c_2}{PO_4'''} = \underset{c_3}{H_3PO_4}$$

ergibt das M-Gesetz: $\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3} = K_1$

K_1 = Dissoziationskonstante, die sich mit der Temperatur ändert. Aus dieser Gleichung geht hervor, auf welche Weise die Dissoziation einer Säure zurückgedrängt werden kann. Gibt man ein Salz zur Phosphorsäurelösung, so vereinigen sich ein Teil der hinzukommenden PO_4''' mit einem Teil der in Lösung vorhandenen H''' zu undissoziierter H_3PO_4 bis durch Zunahme von c_2 und c_3 und dadurch verursachte Abnahme von c_1 sich der alte Wert von K_1 wieder eingestellt hat. Mit anderen Worten: Durch Einsatz eines Neutralsalzes der gleichen Säure wird die H-Ionenkonzentration und damit die Acididät einer Säure geschwächt und in unserem Falle verschiebt sich das Gleichgewicht zu Gunsten einer langsamen Abbindung.

Die Chemie ist eine messende Wissenschaft. Es muß stets das Bestreben darauf gerichtet sein, die Eigenschaften und das Verhalten der Stoffe messend zu beschreiben. Ebenso ist die Prüfung der einzelnen Zementpräparate — unter selbstverständlicher Wahrung völliger Objektivität —, die den Wert haben sollen, daß sie die vorhandenen Eigenschaften eines Präparats experimentell festlegen, wissenschaftliche Messung, die aber nur solche Größen mißt, welche die Praxis interessieren.

Die Eigenschaften, die nun ein ideales Füllmaterial haben soll, sind, so allgemein wie möglich gefaßt, für alle Zemente etwa folgende:

1. leichte Verarbeitbarkeit;
2. hohe Plastizität; wobei wir plastisch einen solchen Körper nennen, der die Fähigkeit besitzt, in seine Poren Flüssigkeit aufzunehmen und sie zurückzuhalten, und so eine Masse zu bilden, die durch Kneten und Drücken jede beliebige Form annehmen kann und nach dem Aufhören des Druckes die angenommene Form beibehält und nach der Entfernung der Flüssigkeit (bzw. Erhärten) dieselbe auch als fester Körper unverändert bewahrt. Als Ursache der Plastizität ist wahrscheinlich das Konstitutionswasser zu erklären. Würde das zutreffen, dann müßte ein Zement umso plastischer sein, je mehr OH-Gruppen in Form von Konstitutionswasser er besitzt; und umgekehrt würde die Plastizität vermindert, bzw. gänzlich aufgehoben werden, durch Abspalten von OH-Gruppen, bei Erhöhung der Temperatur oder auch durch Ersatz des Wasserstoffs im Zement, durch Erdalkalien;

3. große Haftbarkeit am Dentin;
4. Unveränderlichkeit im Volumen (was z. T. unter Nr. 2 fällt);
5. zahnähnliches Aussehen und dauernde Beibehaltung der Transluzenz (in erster Linie Unveränderlichkeit der Farbe);
6. vollkommene Ungiftigkeit für die Pulpa;
7. dauernde keimtötende Wirkung;
8. gute Widerstandsfähigkeit gegen physikalische Einflüsse: Druck, Stoß;
9. gute Widerstandsfähigkeit gegen chemischen Angriff der Mundflüssigkeit.

Als 10. Forderung wäre evtl. zu nennen, daß das Material nicht schäumen darf, aber so weit ich die Literatur kenne, war ein solcher Fall nur ganz selten in der Entstehungszeit der Zemente festzustellen. Das Schäumen dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, daß im Zementpulver uneinheitliche Gemische von Kalk-Aluminat und Kalk-Silikat vorhanden waren. Diese Produkte adsorbieren auch in geglühter Form ungemein viel CO_2 aus der Luft. Beim Verrühren eines solchen Porzellan-Zementes mit der Zementsäure ist CO_2 frei geworden.

Betrachten wir die Forderungen kritisch, so können wir sagen, daß fast alle von ihnen durch die vielen Fabrikate erfüllt sind, wenn wir bei der Forderung 8 und 9 das Wort „gute Widerstandsfähigkeit" gebrauchen und nicht „vollkommene" Widerstandsfähigkeit. Denn Nr. 8 und 9 mit Amalgam verglichen, stehen noch weit hinter diesem. Nr .8 verglichen mit Amalgam steht im besseren Verhältnis als Nr. 9 zu Amalgam. Inwieweit Nr. 7 erfüllt ist, entzieht sich meiner Kenntnis. Theoretisch ist zwar eine keimtötende Wirkung evtl. zu erzielen, aber ob sie praktisch tatsächlich eintritt, ist noch nicht festgestellt worden und wird auch schwer festzustellen sein. Das einzige Zement, das mir bekannt ist, bei dem der Versuch unternommen wurde, der Forderung 7 gerecht zu werden, ist Salvit der Firma De Trey. Salvit ist ein Silico-Phosphat-Zement, der antiseptische Zusatz ist eine organische Hg-Verbindung (Dimercuro-Chlorohexamethylen-Tetramin). Um Nr. 7 zu erfüllen, ist es nötig, ein Zement herzustellen, das eine solche antiseptische Wirkung besitzt, daß diejenigen Dentinkanälchen sterilisiert werden, die der exkavierten Höhle zunächst liegen. Im Prospekt des Salvit ist von einer sterilen Zone, hervorgerufen durch Salvit, die Rede, aber unerwähnt bleibt, welche Bakterienkultur verwendet wurde. Aerobier schalten natürlich aus, da die Bakterien der infizierten Dentinkanälchen luftdicht abgeschlossen sind. Es liegt nun aber sehr in der Wahrscheinlichkeit, daß von den vielen Anaerobiern, die man z. T. nicht kennt, manche sind, auf denen die

organischen Hg-Verbindungen überhaupt keinen Einfluß ausüben. Eine gewisse Desinfektion ist vielleicht zu erreichen, aber eine vollkommene Sterilisation scheint mir ausgeschlossen.

Ich komme nun zur Diskussion der Forderung 6. Die Klagen darüber, daß die Pulpen unter Zähnen, die Silikatfüllungen erhalten hatten, dem gangraenösen Zerfall ausgesetzt seien, haben im Laufe der Zeit stark abgenommen. Zur Erklärung dieser üblen Erscheinung wurden die mannigfachsten Theorien aufgestellt. Man sprach von Verunreinigung der Zemente durch Arsenik, von der Möglichkeit, einer Einwanderung der Bakterien zwischen Füllung und Kavitätenwand, von dem Vorhandensein von Chloriden in der Zementflüssigkeit. Mit Genugtuung kann man feststellen, daß Abhilfe geschaffen wurde. Eine Einwanderung von Bakterien liegt wahrscheinlich auch außer dem Bereich der Möglichkeit, da Volumenveränderungen der Zemente im Sinne einer Schrumpfung nicht sicher festgestellt werden konnten. Wo dann noch eine schädigende Wirkung des Silikatzementes beobachtet werden konnte (bei Phosphatzement wurde sie sehr selten beobachtet, eben hauptsächlich dann, wenn das Mischungsverhältnis zu ungünstig war), da rührt sie zweifellos von einer Wirkung freier Säure her. Bei Phosphatzement ist das nicht der Fall, da dieser ein hochbasisches Material ist, d. h. ca. 70% ZnO. enthält, welche in der Lage sind, ziemlich schnell die in der Flüssigkeit enthaltene Phosphorsäure restlos abzubinden. Bei den Silikatzementen ist die Erklärung dieser Frage schwieriger, da man sich über die Abbindungsvorgänge noch nicht einig ist. Im allgemeinen kann man aber wohl sagen, daß der relativ geringe Basisgehalt (6—12% CaO), wie er in den Porzellanzementen enthalten ist, nicht genügt, um in rascher Zeit Phosphorsäure abzubinden. Vom theoretischen Standpunkte aus ist das verständlich: der Erhärtungsvorgang, der im wesentlichen ein sehr langsam verlaufender, physikalisch-chemischer Prozeß ist, ist z. Zt. der Einführung der Masse in die Kavität noch lange nicht so weit verlaufen, daß die zur Neutralisation der starken Säure notwendige Basismenge sich bereits abgespalten hat. Ich weiß zwar nicht, wie viel an Basis die heutigen Silikatzemente enthalten, aber das eine steht fest, daß bei zu dünn angerührten Zementen eine Schädigung der Pulpa eintreten muß.

Punkt 5: Was das Gebiet des zahnähnlichen Aussehens anbelangt, so wird heutzutage Vollendetes geleistet. Wenn Klagen laut werden, daß Füllungen im Verlauf eines größeren oder kleineren Zeitraums mißfarben werden, so liegt das fast nur am Verbraucher selbst oder am Patienten. Es ist selbstverständlich, daß zum Anrühren von Zementen kein Metallspatel verwendet werden darf, da Quarz, das ja im Zement enthalten ist, härter ist als Metall, und

auf diese Weise feine Metallteilchen in das Zement hineingerieben werden, die dann durch das H_2S des Mundes sich später zu mißfarbenem FeS verbinden. Ebenso dürfen keinerlei Blutkoagula oder schwarze Brandreste von kauterisiertem Zahnfleisch vorhanden sein, die dann beim Einführen der Füllung mit hineingeknetet werden, sich später zersetzen und eine Verfärbung des Zahnes hervorrufen. Ferner ist der Pat. unbedingt darauf aufmerksam zu machen, daß er keinerlei verfärbende Nahrungs- und Genußmittel (auch Tabak) unmittelbar nach dem Legen der Füllung zu sich nehmen darf, am besten am ersten Tage überhaupt nichts, da in frischem Zustande zweifellos ein Adsorptionsvermögen für Farbstoffe (bes. Heidelbeeren), bedingt durch die chemische Natur der Substanz, in noch nicht restlos abgebundenem Zustande, vorhanden ist. Wesentlich ist vor allem ferner, daß die Füllung vor Austrocknung geschützt werden muß, wenn die Transparenz dauernd schön bleiben soll. Zu diesem Zwecke ist es unbedingt nötig, nach dem Legen der Füllung, dieselbe mit Vaseline oder einem geeigneten Lack zu überziehen. Ein Ueberzug mit ungeeignetem, bes. Farbstoff enthaltenden Lack ist zu vermeiden, da die Silikatzemente in der Lage sind, chemische Verbindungen mit diesen einzugehen, indem sie sog. Farblacke bilden.

Wenn alle diese wichtigen Punkte durch den Zahnarzt und den Pat. eingehalten werden, ist es einfach ausgeschlossen, daß bei der heutigen vollendeten technischen Herstellung der Zemente eine Verfärbung bzw. ein Schwinden der Transparenz eintritt.

Nr. 4: Dieck hat mittels der verschiedenen Methoden: Methode wie bei den Bauzementen, Pyknometerprüfung, Prüfung in der Federleere, einwandfrei keine Volumen-Zu- oder -Abnahme festgestellt. Wenn von anderer Seite (Friedrich) ein Volumenverlust in saurer Lösung festgestellt wurde, so bedeutet dieser Verlust eine Auflösung durch die Säure, entspricht also keiner Volumendifferenz im Sinne einer Schrumpfung.

Was die Forderungen 3, 2, 1 betreffen, so sind auch diese heute restlos erfüllt.

Und nun noch einige Worte über die Haftbarkeit. Bei genauer Durchsicht der Literatur sieht man, daß Klebrigkeit und Haftintensität in einem Zuge genannt werden, und manche Autoren gehen sogar so weit, daß sie die Haftbarkeit nach der Klebrigkeit beurteilen: je klebriger, desto größer die Haftintensität. Vor allem hat Spanner darauf hingewiesen, daß zwischen beiden Begriffen kein Zusammenhang besteht, und derselbe hat auch durch einfache Ueberlegungen den Beweis erbracht: die Klebrigkeit wird hervorgerufen durch die Zementflüssigkeit. Je höher das spez. Gewicht,

also je mehr Basis, bzw. je weniger Wasser die Flüssigkeit enthält, desto klebriger wird sie, und nur so lange der Zementkörper plastisch ist, klebt er; ist er härter, dann ist er nicht im geringsten mehr klebrig. Ueber die Haftung selbst ist bis jetzt sehr viel geschrieben worden. Aber die glücklichste Lösung dieser Frage dürfte wiederum Spanner gefunden haben: nach ihm kommt die Haftung am Dentin bzw. am Metall dadurch zustande, daß die Masse, solange sie weich ist, in Poren (Dentinkanälchen) und Unebenheiten eindringt und sich dort mit dem Erhärten verankert. In zweiter Linie wird die Haftfestigkeit durch die Eigenfestigkeit des Zementes bestimmt und diese kommt zustande durch die Verfilzung, das Ineinanderwachsen der Kristalle, die sich beim Erhärten bilden.

Ein solches geometrisches Verankern beim Auskritallisieren in den Unterschnitten der rauhen Dentinoberfläche ist sehr einleuchtend und verständlich und die Erklärung des Haftens durch Adhäsion ist somit überflüssig geworden. Denkbar wäre noch, ein stattfindender chemischer Prozeß zwischen Dentin und Zement durch Vorhandensein von basischen Salzen, im Sinne einer strukturellen Anlagerung von Zement an Dentin, wodurch die Haftbarkeit um ein Vielfaches verstärkt würde. Es wäre auch noch denkbar, daß zwischen Zement und Dentin Verbindungen höherer Ordnung entstehen (Molekularverbindungen) im Sinne von Doppelsalzen und Komplexverbindungen.

Eine gewisse Rolle dürfte auch die Adsorption spielen: alle Oberflächen, bes. die der festen Körper, besitzen die Eigenschaft, Stoffe an ihrer Umgebung festzuhalten. Die Ursache dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, daß die Moleküle des Dentins und des Zementes an ihrer Oberfläche, nicht wie im Innern allseitig von ihren Molekülen umgeben sind, sondern daß hier freie Valenzreste übrig bleiben und gegenseitig aufeinander einwirken.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Ursache der Haftintensität in der geometrischen Verankerung, strukturellen Anlagerung und in der Adsorption zu suchen ist.

Nebenbei soll nicht unerwähnt bleiben (Brunetti: Italien. Stomat. 1933, hat darauf hingewiesen), daß bei Verwendung schützender Firnisse auf dem Dentin die Haftintensität sich verringert (Obturasol) oder sie wird ganz aufgehoben (Adhäsin).

Meine Aufgabe besteht nun darin, die Frage zu untersuchen, wie weit die Forderung 9 nach Resistenz gegen chemische Einflüsse erfüllt wird. Die Angreifbarkeit durch chemische Agentien, wie z. B. Milchsäure, läßt sich selbstverständlich nicht vollständig beheben, bes. bei den Zementsorten nicht, die viel ZnO enthalten,

da Verbindungen von Zink mit Säuren immer unbeständig sind. Chemische Angriffe auf Füllungen geben sich in deren Gewichtsverlust und vor allem in dem damit verbundenen Volumenverlust zu erkennen. Wie läßt sich dieser Gewichtsverlust ermitteln? Man wägt den Prüfkörper bevor und nachdem man ihn dem chemischen Agens ausgesetzt hat. Die Differenz ist der Gewichtsverlust. Diesen Verlust kann man und muß man auch mit der gewöhnlichen Analysenwaage auf zehntel mmg genau bestimmen. Eine Gewichtsabnahme in Prozent des Gewichts des Körpers hat wenig Sinn, da die Gewichtsabnahme nicht vom Gewicht abhängig ist, sondern von der Angriffsfläche. Mehr Sinn hätte eine Gew.-Abnahme pro Flächeneinheit, sie ist aber ebenfalls nicht nötig, da die Oberflächen der Körper konstant waren. Die Volumenabnahme bestimmt man nach der in der Tabelle angegebenen Gleichung (S. 23). Der Vorschlag Richters, die Gew.-Abnahme durch Bestimmung des Glührückstandes der Lösung zu ermitteln, ist zu verwerfen, da 1. beim Glühen das Gewicht sich ändert, dadurch, daß die Stoffe oxydiert werden, 2. weil beim Glühen sicher Substanzen flüchtig gehen, und man am Ende nur das Gewicht des nicht flüchtigen Anteils der Substanz mißt. Man muß sich darüber klar sein, daß es sich bei diesen Untersuchungen nicht um absolute, sondern um Vergleichswerte handelt, und man muß sie unter solchen Bedingungen messen, daß man aus dem Resultat darauf schließen kann, wie sich das Material unter den Bedingungen der praktischen Beanspruchung — also im Munde — verhalten wird. Das bedeutet aber nicht, daß das Material unter den gleichen Bedingungen zu prüfen ist, wie sie im Munde herrschen. Dies ist einfach nicht durchführbar; denn diese Verhältnisse gibt es nur im Munde und sind im Laboratorium nicht zu übertragen.

Ich möchte jetzt an dieser Stelle auf die Mundverhältnisse eingehen: Der Speichel ist ein Produkt einer Reihe von Drüsen, die ihr Sekret in die Mundhöhle ergießen. Die Reaktion wird als sauer und alkalisch angegeben. Dieser Widerspruch erklärt sich hauptsächlich aus der Verwendung von verschiedenen Indikatoren, deren Umschlagsintervalle verschieden sind, Methylorange bei p_H 3,1 — 4,4, Methylrot 4,2 — 6,3, Phenophthalein 8,2 — 10. Bei p_H unter 7 ist eine Lösung sauer; bei der Untersuchung des Speichels auf seine Wasserstoffionenkonzentration wurden immer sehr verschiedene Werte gefunden. Z. B. Michaelis und Pechstein fanden p_H = 6,79 — 6,92, Calloway unter 6,5, Eutin 7,32. Zusammenfassend kann man sagen, daß der Normalwert p_H zwischen 6,5 und 7,4 liegt. Die sauren Eigenschaften werden bedingt durch Mucin, durch freie CO_2 und auch durch primäres Calciumphosphat. Die Alkaleszenz wird hervorgerufen durch Ammoniak, sek. Phos-

phat (hysrolytische Dissoziation) und vielleicht auch durch den alkalischen Anteil an amphoteren Stickstoffverbindungen.

Anorganische Bestandteile des Speichels sind: Kalk 15,9 mmg/% nach Eutin, NaCl 0,20% nach Knoche, Ammoniak 0,0027 — 0,0059 pro 100 ccm, ferner Phosphate 44,5 mmg/% P_2O_5 nach Simons, dann Kalium (mehr als im Blute), ferner sind nach Hammermacher in 1000 Teilen Speichelasche noch 50,11 Eisenoxyd, 1,55 MgO, 63,8 SO_2 und 183,52 Chlor. Als anderen anorganischen Bestandteil darf man nicht das Natriumsalz der Rhodanwasserstoffsäure vergessen. Ueber die Bedeutung dieses Stoffes gehen die Meinungen der Autoren stark auseinander. Physiologen wie z. B. Oppenheimer wissen keine Erklärung für das Rhodan im Speichel, während zahnärztliche Untersucher wie Michael, Blessing u. a. dem Rhodan kariesverhütende Wirkung zuschreiben, die andere Gruppe, zu denen Pickerill gehört, lehnen jede Beziehung zwischen Karies-Disposition und Rhodangehalt ab.

Von den organischen Bestandteilen verdient zunächst das Mucin erwähnt zu werden, das zu den sog. Glykoproteiden gehört, ferner ist zu nennen Glykose, das gelegentlich gefunden wurde, aber von Eutin lediglich als reduzierte Substanzen angesehen wurde.

Ein weiterer normaler Bestandteil ist die Harnsäure: 2,1 mmg/% beim Mann, 1,11 mmg/% beim Weibe nach Löwenstein und Gies. Ferner Harnstoff 5 — 10 mmg/% nach Myasak.

Schließlich sind noch zu nennen die Fermente: Amylase, Maltase, Katalase, Oxydasen, Peroxydasen, Leukocytenferment und vielleicht auch noch ein fettspaltendes Ferment (Lipase) nach Scheer und Fuhrberg.

Dann sind noch die festen Bestandteile des Speichels zu nennen. Hierher gehören die Speichelkörperchen, d. s. Leukocyten, Epithelzellen und vor allem ungeheure Mengen von Bakterien. Man kann wohl sagen, daß die Zähne sich in einem Medium befinden, das für viele Bakterien einen nicht ungünstigen Nährboden darstellt. Bei der Säurung durch die Kohlehydratgärung fällt das Mucin aus und umgibt, durch Oberflächenadsorption gebunden, den Zahn (Heim). Und mit dieser Mucinschicht vermischt ist die ungeheure Menge von Bakterienarten. Im Mundraum finden sich alle jene Keime wieder, die auch in Luftproben mehr oder minder vorkommen. Eine Uebersicht über den Keimgehalt in freier Luft gibt Darney: Staphylococcen (18%), Sporentragende Bakterien 43%, Sarcine 11,5%, säurefeste Bakterien 0,5%, Schimmelpilzarten (Hyphomyceten) 25%; andere Bakterien: Koli, Hefepilze, Chromogene Bakterien 2,5%.

Es würde viel zu weit führen, die ungeheuren Mengen von Bakterienarten aufzuzählen, die sich im Munde finden. Aber

wissenswert ist es, wenigstens die allerwichtigsten aufzuzählen. Es seien genannt eine große Reihe saprophyt lebender Peptotrichaeen (Kützing), Corney-Bakterien (Gruppe der Diphtherie-Bazillen), Gram-neg. Coccen und Gram-pos. Stäbchen und Coccen. Ferner ist zu nennen der Buttersäurebazillus, der in der Lage ist, aus Nahrung Buttersäure zu bilden; Säuerungsvermögen haben ferner: der Cocco-Bazillus foeditus oceana und der Baz. Rhinoschromatis; die wichtigste Rolle spielen die sog. acidophilen Bazillen, deren wichtigster Vertreter der Milchsäurebazillus ist.

Die säurebildenden Kleinlebewesen interessieren uns deswegen, weil sie alle an zerstörenden Prozessen teilnehmen, so auch an der Zerstörung der Phosphat- und Silikatzemente, passiv durch die von ihnen gebildeten Säuren. Neben den Acido-Bakterien gibt es auch verschiedene Streptococcen-Arten, die Säure bilden, aber die stärkere Säure wird von den Acidobakterien gebildet (nach Heim).

Nun ist im Zusammenhang zwischen der Bakterienflora und dem hygienischen Zustande der Mundhöhle die Frage bedeutsam, ob die Nahrungsaufnahme selbst (Kauakt) oder auch unterschiedliche Art der Ernährungsweise und der Nahrungsmittel das Bakterienbild in der Mundhöhle beeinflussen. Untersuchungen haben ergeben, daß Einflüsse in quantitativer und qualitativer Hinsicht vorhanden sind. Je mehr Milchkost mit ihrem Reichtum an Acidobakterien der Mensch aufnimmt, desto mehr Gram.-pos. Milchsäurebildner sind vorhanden. Aber die Untersuchungen der letzten Jahre haben gezeigt, daß andere Einflüsse konstitutioneller und lokaler Art (Dentition) eine größere Rolle spielen. Z. B. zahnlose Kinder haben mehr Coccen als andere und keine Leptotrix.-Arten, die erst mit den Zähnen kommen (nach Oshimas). Bedeutsam ist also das Lebensalter und der Zustand der Mundhöhle im Sinne einer quantitativen und qualitativen Zunahme der Milchsäurebildner.

Diese kurz gefaßten Ausführungen über die Bestandteile der Mundflüssigkeit zeigen deutlich, daß es praktisch unmöglich ist, die wahren Mundverhältnisse außerhalb des Mundes herzustellen. Mit anderen Worten: Wir müssen im Laboratorium abweichend von den Mundverhältnissen arbeiten. Das können wir ohne weiteres; denn wir wollen ja nur unter solchen Bedingungen messen, die Rückschlüsse auf das Material im Munde zulassen. Je einfacher die Versuchsbedingung gewählt wird, desto besser reproduzierbar innerhalb der unvermeidlichen erlaubten Fehlergrenze sind sie. Und umgekehrt, je komplizierter sie wird, umso schwerer wird es sein, eine ausreichende Reproduzierbarkeit der Messung sicher zu stellen.

Ich habe meine Versuche und Messungen immer wieder wiederholt, z. T. mehrmals, und fand eine Reproduzierbarkeit innerhalb 0,5 — 0,75%. Und je kleiner diese Prozentzahl ist, desto größer

ist die Genauigkeit. Ich verwendete also, wie gesagt, aus den eben angeführten Gründen (und weil auch außerdem der Angriff zu langsam vor sich geht), keinen künstlichen Speichel, sondern 1%ige Milchsäure — 0,3%iges NaCl. Milchsäure deswegen, weil sie mundgerecht ist und relativ stark aktiv. NaCl hat den Zweck, um die ganze Prüfung „mundähnlicher" zu machen. Eine 1%ige Milchsäure kommt natürlich im Munde nicht vor, schon deswegen nicht, weil schon 0,7%ige Milchsäure sämtliche Fermente des Speichels zerstört. Natürlich ist 0,7% auch viel zu hoch gegriffen. Eine höhere Konzentration der Prüfungsflüssigkeit als 1% ist abzulehnen, weil man dann zu schlechte Werte erhält, die keine Rückschlüsse ziehen lassen. Eine Konzentration unter 1% ist wieder zu schwach, um nennenswerte Ergebnisse zu erhalten. Es wurde auch öfters Wasser als Beanspruchungsflüssigkeit verwendet. Davon ist aber abzusehen, weil Wasser zu wenig aktiv ist und zu wenig den Mundverhältnissen gerecht wird. Interessant wäre dagegen, festzustellen, wie sich Probekörper in einer schwachen Base, die in 1 n-Lösung weniger als 1% dissoziiert ist, z. B. NH_4OH, verhalten würden. NH_4OH schon deswegen, weil es auch tatsächlich — allerdings nur in ganz geringen Mengen — in der Mundflüssigkeit vorkommt. Ein solcher Versuch wäre schon deswegen nötig, weil es Menschen gibt, deren Speichelreaktion ausgesprochen alkalisch ist.

Die Temperatur, bei der die Einwirkung vor sich ging, betrug 37 Grad. Durch blinde Versuche habe ich festgestellt, daß die Temperatur auf die Beanspruchung durch Milchsäure keinen Einfluß hat: bei 37 Grad, 20 Grad und 10 Grad erhielt ich praktisch dieselben Werte. Es ist natürlich selbstverständlich, daß ich für jeden Prüfkörper dieselbe Menge Säure nahm (10 ccm).

Um gute Werte zu erhalten, d. h. Werte, die eindeutige Rückschlüsse zulassen, ist eine größtmöglichste Genauigkeit, innerhalb der die Resultate reproduzierbar sind, Voraussetzung. Die Genauigkeit ist nun von verschiedenen Bedingungen abhängig. Von Bedingungen, die sich beim Versuch eindeutig festlegen lassen. Als Kardinalfehler ist es zu betrachten, wenn das, für jedes Zement optimal günstigste Mischungsverhältnis nicht eingehalten wird. Daß bei einer solchen Nichtbeachtung gefunden werden kann, daß dieselbe Zementmasse X, nach einem Autor 34 mal weniger beständig sei als die Masse Y, nach einem zweiten Autor 6 mal weniger beständig als die Masse Y, nach einem dritten Autor dagegen dieselbe Säurefestigkeit besitzen soll wie Y und endlich nach einem vierten Autor noch viel beständiger sei als Y, ist begreiflich. Ein vollkommener Unsinn ist es natürlich, bei derartigen Versuchen, für alle Zementsorten das gleiche Mischungsverhältnis anzuwenden.

Durch einige Versuche habe ich bewiesen (Tab. S. 25), daß ein Silikatzement, das zu dünn und zu dick angerieben wurde, viel schlechtere Ergebnisse zeigte, als bei optimalem Mischungsverhältnis. Dabei ist das Ergebnis des zu dünn angeriebenen Zementes schlechter, als das des zu dick angeriebenen, was auch erklärlich ist: denn das, was die Qualität eines Zementes ausmacht, ist das Pulver, während die Flüssigkeit Bindemittel ist, und je weniger Pulver, desto schlechter muß das Resultat sein. Daß das zu dick angeriebene Zement schlechtere Ergebnisse zeigt, als bei normal angeriebenen, ist darin zu suchen, daß die angewandte Flüssigkeitsmenge schlecht ausreicht, um das Zement intensiv und vollkommen abzusättigen. Ebenso ist eine richtige Durcharbeitung bei einem solchen Verhältnis nicht möglich.

Meine Aufgabe bestand nun darin, eine geeignete Methode zu finden, um das optimal günstigste Mischungsverhältnis herzustellen. Das Pulver in einem Gefäß mit einem bestimmten Volumen abzumessen, ist deswegen nicht richtig, da sämtliche Zemente, die ich untersuchte, bei gleichem Volumen verschiedene Gewichte aufwiesen. Ich wog daher jedesmal dieselbe Pulvermenge (300 mmg) genau ab. Die genaueste Methode, die ich zur Dosierung der Flüssigkeit fand, ist die von Schmid angegebene: 1 Pipette wurde mit 2 Skalenteilen versehen und die Flüssigkeit bis zum oberen Skalenteil aufgesaugt, um dann die Flüssigkeit bis zum unteren Skalenteil auslaufen zu lassen. Aber diese Methode ist ebenfalls nicht ganz genau; denn auch die Flüssigkeiten weisen bei gleichem Volumen verschiedene Gewichte auf, wenn sie auch nicht so sehr verschieden sind (nach einer bestimmten Methode, die ich hier nicht beschreiben will, fand ich für das spez. Gew. der Flüssigkeit von Degussa - Silikat 1,6, von Syntrex 1,5). Ich ging deshalb so vor: Auf meiner Glasplatte, auf der das Zement später angerührt wurde, brachte ich mittels einer gewöhnlichen Tropfpipette eine Flüssigkeitsmenge von ca. 100 mmg, wog diese Menge genau auf 1 Zehntel mmg aus und mischte das vorher abgewogene Pulver mit der Flüssigkeit vorschriftsmäßig nach Gebrauchsanweisung durch allmähliches Beigeben von Pulver so lange, bis die nötige Konsistenz der Mischung — ebenfalls wie es in der Anweisung angegeben war — erreicht war. Die übrig gebliebene Pulvermenge wurde genauestens zurückgewogen. Auf diese Weise erhielt ich, umgerechnet, das genaue, optimal günstigste Mischungsverhältnis. Die einzigen Bedenken, die ich selbst gegen diese Methode hatte, waren die, daß sich die Flüssigkeit während des Wiegens (die Waage enthielt ein Gefäß mit konz. H_2SO_2 zwecks Trockenhaltung) in ihrem Chemismus veränderte. Ich wog deshalb eine Menge von 300 mmg Zementflüssigkeit genau ab, ließ sie in der Waage stehen

und wog sie nach 5 Minuten wieder, nachdem ich vorher festgestellt hatte, daß ich im allgemeinen 5 Minuten Zeit benötige zum genauen Wiegen auf 1 Zehntel mmg. Nach 5 Minuten also, wog sie nur noch 299,2 mmg, hat also während dieser Zeit 0,8 mmg Wasser verloren. Umgerechnet entsprach dies einer Dichte von 1,6026 statt 1,600, die die Flüssigkeit vor dem Wiegen hatte. Das bedeutet also, daß sich die Flüssigkeit während des Wiegens — vorausgesetzt, daß es nicht länger als 5 Minuten dauert — praktisch nicht verändert hat, die Genauigkeit des Versuchs ist also groß. NB. Nach 10 Minuten z. B., wog die Flüssigkeit nur noch 298,4 mmg und bei einer Normaldichte von 1,6000 entsprach dies einer Dichte von 1,6051, ein Wert, der die Genauigkeit herabsetzt.

Auf diese Art und Weise erhielt ich die in der Tabelle angegebenen Mischungsverhältnisse.

Die Mengenverhältnisse für meine beiden Probekörper wurden dann so bestimmt, daß ich eine beliebige Menge Flüssigkeit (durchschnittlich zwischen 600 und 800 mmg) genau abwog und sie vor etwaigen chemischen Veränderungen durch ein Uhrglas schützte. Dann errechnete ich aus der abgewogenen Flüssigkeitsmenge, bezogen auf das vorher ermittelte genaue Mischungsverhältnis, die genaue Menge Pulver, die ich abzuwiegen hatte. Zu meiner Ueberraschung stellte ich bes. bei einem Zement, bei Lithodont fest, daß bei Verwendung einer größeren Menge Pulvers (ca. 1700 mmg), beim Mischen nach dem vorher gefundenen Verhältnis eine gewisse Menge Pulver übrig blieb, die zurückgewogen, einem Mischungsverhältnis entsprach von 100 : 81 (vorher 100 : 70). Diese Erscheinung kann ich mir nur dadurch erklären, daß die Reaktionswärme, die beim Anrühren frei wurde, bei größeren Mengen enorm größer ist, als bei 300 mmg. Dadurch wird der Abbindungsprozeß während des Mischens viel intensiver und schneller verlaufen und zur Beibehaltung der vorgeschriebenen Konsistenz kann die übriggebliebene Pulvermenge nicht mehr aufgenommen werden.

Ich möchte noch erwähnen, daß die Zimmertemperatur während meiner ganzen Versuche ständig 20 Grad betrug, die relative Feuchtigkeit war nicht immer die gleiche. Die Zeit zum Mischen von Pulver und Flüssigkeit betrug bei allen Materialien 1 Minute, und die Zeit des Einbringens in die Zylinderform eine halbe Minute. Ferner möchte ich noch bemerken, daß die Konsistenz, die ich wählte, die war, die von den einzelnen Fabrikaten vorgeschrieben war. Sei es zum Zweck als Füllungsmaterial, wo die Konsistenz entsprechend dicker war, oder in der Konsistenz zum Einkitten von Kronen etc. Waren keine Vorschriften vorhanden, dann rührte ich das Zement in der Konsistenz als Material zum Einkitten von Kronen und Brücken.

Die Konsistenz als Füllungsmittel hatten: Beyer normalhärtend, Harvard, Solila, Salvit, Walter und Schmidt, und Supra.

Ergänzend möchte ich noch hinzufügen, daß es selbstverständlich ist, daß jedesmal Spatel, Glasplatte, Zylinderform und sonstige Instrumente absolut trocken und peinlichst sauber gehalten sein müssen. Ebenso möchte ich noch erwähnen, daß nach jedem 3. Mischungsprozeß die Glasplatte genau auf 1 Zehntel mmg nachgewogen wurde, da infolge der Abnützung das Gewicht derselben stets um wenige Zehntel mmg abnahm.

Nachdem nun peinlichst genau die Vorschriften beim Mischen eingehalten wurden, brachte ich mittels eines bes. Instrumentes die angerührten Zementmassen in 2 Zylinderformen, die dann mittels einer Schraubenzwinge kondensiert wurden. Das Ganze kam dann in einen Thermostaten bei 37 Grad feuchter Atmosphäre (d. h. mit Wasserdampf gesättigt), damit sich der Erhärtungsvorgang möglichst mundähnlich abspielen kann. Die Zylinderformen waren glanzpoliert, damit die Körper eine glatte Oberfläche erhielten. Größe: 6 × 6 mm. Würde ich an Stelle des Zylinders eine Kugelform von demselben Volumen genommen haben, dann hätte ich wahrscheinlich relativ bessere Werte erhalten, da die Kugel der Körper ist, der die relativ kleinste Oberfläche und damit die geringste Angriffsfläche besitzt. Die Kondensation der Zylinderform ist deswegen wichtig, weil sich dann die Probekörper anders verhalten, als wenn sie lose aufgeschichtet sind. In der Praxis ist Kondensation ebenfalls sehr wichtig.

Aus den sehr genauen Ergebnissen, die ich durch meine beiden Probekörper erhielt, kann man ersehen, daß es gar nicht nötig gewesen wäre, mehrere (5) Probekörper herzustellen. Interessant wäre allerdings die Aufgabe, sehr viele Probekörper, z. B. 30 ein und desselben Materials unter denselben Bedingungen herzustellen, und die Gewichtsverluste und die Volumenverluste graphisch darzustellen. Auf der Abscisse würde ich die Gewichts- bzw. Volumenverluste eintragen, auf der Ordinate die Anzahl der Zylinder. Die so erhaltene Kurve würde ich als „Löslichkeitsdiagram“ bezeichnen. Der genaueste Wert ist der, wo die Kurve am höchsten sein wird, und würde bestimmt, wenn genau gearbeitet wurde, mit dem Mittelwert des Gewichtsverlustes meiner beiden Probekörper zusammenfallen.

Nachdem die Probekörper eine halbe Stunde im Thermostaten waren, wurden sie herausgenommen, aus der Form gebracht, leicht abbröckelnde Kanten entfernt und in aqua dest. gegeben, weil dadurch der wichtigste Vorgang des Abbindens, die Hydradation, aufrecht erhalten wird. Jeder einzelne Körper wurde dann nach-

einander mit Filterpapier getrocknet, genau auf 1 Zehntel mmg gewogen und dann in aqua dest. gebracht, wo sie solange verweilten, bis die Hydradation beendet war (s. Tab. S. 5—17.) Dann wurde der Körper wieder aus dem Wasser genommen, mit Filterpapier getrocknet, wieder genau gewogen und dann kam jeder einzelne in 10 ccm der Beanspruchungsflüssigkeit, wo er genau 3 Tage liegen blieb. Dann wurden die Materialien aus der Flüssigkeit entfernt, leicht abgebürstet, in Filterpapier getrocknet und dann gewogen und damit der Gewichtsverlust in mmg bestimmt. Der Volumenverlust wurde errechnet. Nebenbei möchte ich bemerken, daß die Prüfkörper in einem luftdicht verschlossenen Glaszylinder gewogen wurden, damit sie vor Austrocknung geschützt waren.

Nun möchte ich kurz zur Diskussion des eben Beschriebenen übergehen: Nochmals möchte ich betonen, daß die Temperatur das Endresultat nicht beeinflußt. Naturgemäß beeinflußt sie aber in hohem Maße die Erhärtungsdauer. Je höher die Temperatur, desto rascher, je niedriger, desto langsamer geht die Erhärtung vonstatten. In der Praxis erhärtet ja der Zahnzement nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern bei Bluttemperatur. Deshalb betrug auch die Temperatur im Thermostaten 37 Grad. Nach einer halben Stunde ist das erste Stadium des Erhärtens bei 37 Grad ohne weiteres erreicht, d. h. so weit erhärtet, daß das darauffolgende Einbringen in Wasser keinen schädigenden Einfluß auf den noch folgenden chemischen Prozeß ausübt. Es besteht auch nicht die Möglichkeit, daß von der noch nicht vollständig abgebundenen Füllung Teile durch Wasser „fortgeschwemmt" werden.

Wege unterscheidet zwei Stadien des Erhärtens: 1. das Stadium des Erstarrens; 2. das der Versteinerung. Er sagt: „Das Stadium des Erstarrens eines Zementes dauert 15—20 Minuten bei 37 Grad. Innerhalb dieser Zeit gehen die physikalisch-chemischen Vorgänge rasch vonstatten, wobei auffallend viel Wärme frei wird. Die Zementmasse erhärtet innerhalb dieser Zeit soweit, daß sie geschliffen und poliert werden kann."

Der Vorgang ist also ein exothermer Prozeß mit positiver Wärmetönung. Dabei ist die Wärmetönung unabhängig von dem Wege, auf dem sich der Vorgang abspielt. Sie ist vom Anfangs- und Endzustand bestimmt. (Gesetz der Wärmesum. von Hess.)

Der zeitliche Ablauf des Erhärtens wird bestimmt mit dem Nadelapparat nach Dieck, und zwar gilt hier als Abbindungsdauer die Zeit bis zu dem Augenblicke, wo die Masse von einer spitzen Nadel keinen Einstich mehr annahm. Diese Methode gibt aber nur die Zeit an, die verstreicht, bis nur eine gewisse Härte erreicht ist. Die Zeit der endgültigen Härte ist aber dadurch nicht

bestimmt; denn die vollendete Härte wird erst erreicht im Laufe der Hydradation im Versteinerungsstadium. Um, meiner Ansicht nach, einen vollendeten zeitlichen Ablauf des Erhärtens zu erhalten, muß man im Versteinerungsstadium (also nach 15 Minuten) noch die Zeit bestimmen, die dazu nötig war, um die höchste, von der Hydradationswärme erzeugte, Temperatur zu erreichen.

Nehmen wir die von Wege aufgestellten zwei Stadien an, so würden diese aus folgenden Einzelstadien bestehen, zusammengefaßt aus den bis jetzt aufgestellten verschiedenen Theorien:

Stadium des Erstarrens: das Zementgemisch stellt eine wässerige Lösung dar, also eine Lösung, bei der Wasser das Lösungsmittel bildet (H_2O + Ortho-Phosphorsäure + Metalloxyd + saure Phosphate); das Zementgemisch ist auch als kolloide Lösung anzusprechen, denn die Kieselsäure befindet sich im Gemisch kolloid gelöst. Außerdem enthält die Lösung noch Salze der Phosphorsäure molekular gelöst. Im Verlauf des Anrührens ändert sich die Konzentration der Zementflüssigkeit dahingehend, daß die Ionenkonzentration herabgesetzt wird durch Bildung unlöslicher Phosphate und der chem. bzw. adsorptiven Bindung des Wassers. Nach der Art der Mörtelvorgänge wird durch die intermolekulare Flüssigkeit die Plastizität beendet und läßt das starre kristallinische Gefüge der Füllung entstehen.

Gleichzeitig mit diesem Vorgang wird durch die Phosphorsäure die Kieselsäure in kolloiden Zustand gebracht. Es bildet sich Kieselsäure-Gel, d. h. ein lockeres Gerüst von Kieselsäure-Molekülen, das Wasser enthält. Das Ganze hat gallertartige Konsistenz. Sämtliche Körner des Pulvers sind von einer Schale dieses Gels umgeben. Bei der allmählichen Erhärtung und Verfestigung entziehen die noch nicht zersetzten Körner des Pulvers den sie umgebenden Sel-Schalen-Wasser, um selbst allmählich in den Gelzustand überzugehen. Da nur eine beschränkte Menge Wasser zur Verfügung steht, wird das ganze Kieselsäuregerüst durch diese Absaugung stabiler, unbeweglicher, es geht in den starren Zustand über. Es bilden sich irreversible Gele.

Stadium der Versteinerung besteht aus folgenden Vorgängen: a) dem Stadium der Hydradation, d. h. Wasseraufnahme in Form von Hydroxylgruppen, der chemischen Bindung dieses Wassers, verbunden mit dem Auftreten von Molekularkräften innerhalb der Moleküle; b) vollkommene Auskristallisation verschiedener sich bildender Phosphate von Zink, Al, und anderen zugesetzten Oxyden, ein Vorgang, der ebenfalls Wasser verbraucht, das als Kristallwasser fest gebunden wird.

Zum Schlusse dieser kurzen Betrachtungen der Abbindungsvorgänge möchte ich noch einiges über das Wasser sagen, das ja

bei diesen Vorgängen eine außerordentlich wichtige Rolle spielt: das Wasser kann einerseits als Kristall-, andererseits als Konstitutionswasser, letzteres abermals als Säure- und basisches Wasser auftreten.

Die Rolle und Bindungsart des in Gelen festgebundenen Wassers ist noch unbekannt, es könnte sich sowohl um chemische als auch um adsorptive Bindungen handeln. Auch ist unbekannt, wie viel Wasser sich z. B. aus SiO_2-Gel entfernen läßt, ohne die Struktur völlig zu zerstören, wie es bei dem Erhitzen auf 1000 Grad sicher der Fall ist. In der Kälte läßt sich weder mit Alkohol, noch mit Aceton, NH_3 etc. alles Wasser entfernen, so daß der Zusammenhang zwischen Wassergehalt, Struktur und Adsorptionsvermögen noch ungeklärt ist.

Bei den Zink-Phosphat-Zementen ist der Vorgang des Erhärtens einfacher zu erklären. Hier besteht der Abbindungsvorgang einfach in der Kristallisation verschiedener stabiler Verbindungen zwischen Zink und Phosphorsäure. Es besteht nun die Möglichkeit, daß die Neutralsalze, die im Laufe der Zeit aus den zunächst entstandenen sauren Salzen unter Abspaltung von Wasser entstanden sind, in Gegenwart von Wasser mit ZnO ein basisches Salz, ein Oxyphosphat bilden, zumal das Po_4-Ion mit Wasser in HPO_2-Ion und OH-Ion übergeht. Wenn man ferner berücksichtigt, daß das Zn allgemein zur Bildung basischer Salze neigt, so ist mit vollständiger Sicherheit anzunehmen, daß das Endprodukt des Erhärtungsvorganges bei den Zink-Phosphat-Zementen Oxyphosphat ist. Die Hydradation spielt dabei eine ebenso wichtige Rolle wie bei den Silikatzementen.

Aus dem eben Geschilderten geht klar hervor, daß man es verantworten kann, den Körper nach einer halben Stunde aus dem Thermostaten zu nehmen und die Notwendigkeit, den Körper zu wässern, da die Hydratation der wichtigste Vorgang während der Erhärtung ist. Der chemische Vorgang des Abbindens ist dann erst beendet, wenn der Körper (am besten durch tägliche Kontrolle) Gewichtskonstanz aufweist, wenn also die Hydratation beendet ist.

Nun kommen wir zur Diskussion der Frage der Trocknung vor jeder Wägung. Um die letzten Spuren anhaftender Flüssigkeit zu entfernen, gibt es folgende Methoden:

1. Trocknen mit Filterpapier.

2. Trocknen im Exsikkator, in dem sich Trockenmittel befinden. Als solche kommen in Betracht: Phosphorpentoxyd, konz. Schwefelsäure, gekörntes $CaCl_2$, gekörnter Natronkalk. Das stärkste Trockenmittel ist Phosphorpentoxyd, doch wird es selten benützt, da es zu schnell Wasser anzieht und dann zerfließt. In den meisten Fällen verwendet man Cl_2Ca und H_2SO_4.

3. Trocknen im Trockenschrank. Für unsere Versuche ist der Trockenschrank von vornherein deswegen abzulehnen, da bei höherer Temperatur (bei der überhaupt Wasser flüchtig ist) unsere Körper zumindest adsorptiv gebundenes Wasser verlieren. Der Exsikkator ist ebenfalls für unsere Versuche nicht geeignet, und zwar aus folgenden Gründen (das gilt auch für den Trockenschrank):

1. Vor allem wegen der Austrocknung, die ja einen recht ungünstigen Einfluß auf das Material ausübt, insofern, als die Transparenz vollständig verschwindet; die Körper bekommen ein kreidiges und rissiges Aussehen, wovon ich mich durch blinde Versuche vollkommen überzeugen konnte.

2. Konnte ich feststellen, daß solche vorbehandelte Körper, unter denselben Versuchsbedingungen hergestellt wie die übrigen, viel schlechtere Werte ergaben (wegen der Risse, Porösität etc.). Da die Verlustzahlen der einzelnen Körper stark differierten, kann bei einer solchen Gangart der Versuche eine Reproduktion innerhalb der noch erlaubten Fehlergrenze nicht erzielt werden.

3. Weil eine Gewichtskonstanz sehr schwer zu erreichen ist. Diese Begründungen gelten auch für die Phosphatzemente, außer dem Punkte, der die Transparenz betrifft.

Um die letzte Spur anhaftender Flüssigkeit zu entfernen, nahm ich Filtrierpapier. Der Körper wurde aus der Flüssigkeit genommen und 2 mal nacheinander in je 2 Schichten Filterpapier jedesmal 30 Sek. lang intensiv auf der Hand hin- und hergewälzt. Auf diese Weise wurden bestimmt alle Reste anhaftender Flüssigkeit entfernt. Anschließend wurde der Körper in einen luftdicht abgeschlossenen, vorher auf 1 Zehntel genau abgewogenen Glaszylinder gelegt und gewogen. Durch diese Methode erhielt ich auf leichte Art und Weise Gewichtskonstanz, die Reproduzierbarkeit ist unbedingt gewährleistet. Zur Kontrolle dafür legte ich 3 mal nach jedesmal erfolgter Wägung die Körper 5 Minuten ins Wasser und nach jedesmaligem Trocknen und darauffolgender Wägung erhielt ich vollkommene Gewichtskonstanz, d. h. es differierte höchstens um 2 Zehntel mmg, was durchaus im Bereich der zulässigen Fehlergrenze liegt.

Der Vollständigkeit halber möchte ich noch erwähnen, daß man während der Wässerung die Gewichtsdifferenzen täglich prüfen sollte (woran ich leider behindert war), um möglichst genau die einzelnen Hydratationsphasen, die der Körper durchmacht, festzustellen. Die Beendigung der Hydratisierung, zu bestimmen an der Gewichtskanstanz, ist kaum, höchstens durch Zufall, zu ermitteln; man muß dann eben warten, bis der Körper an Gewicht etwas abnimmt, weil man dann ganz sicher sein kann, daß dann die Hydratation beendet ist.

Und nun zum letzten Punkt: Nach der Säuerung wurde der Körper deswegen leicht abgebürstet, weil ich durch Vorversuche feststellen konnte, daß sich bei den meisten Körpern an der Oberfläche eine leicht abwischbare Schicht (das Corrosionsprodukt) befand, die natürlich entfernt werden mußte, da man sonst nicht den wirklichen Gewichtsverlust bestimmt hätte und weil dann bei der Kontrollmessung eine solche Schicht einen gewissen Schutz bedeutet hätte. Das Abbürsten ist aus diesen Gründen unerläßlich, wir müssen es in Kauf nehmen. An und für sich stellt ja das Abbürsten eine Verschlechterung der Versuchsmethodik dar; denn wir wollen hier nur die Resistenz gegen chemische Einflüsse messen, und wir wollen diese klar von den mechanischen trennen, während doch das Abbürsten eine mechanische Beanspruchung der Prüfkörper darstellt.

Bei wenigen Körpern war die Prüfungsflüssigkeit nach 3 Tagen sehr trübe, es fand sich ein Sediment, das natürlich die vorher erwähnte, bei den anderen an der Oberfläche haftende Corrossionsschicht war. Die Adhäsion und die Adsorption an der Oberfläche dieser Zersetzungsschicht war eben bei diesen Fabrikaten geringer als bei den anderen.

Nun komme ich zur Diskussion der Ergebnisse:

1. Aus dem Gewichte der Körper bei gleichem Volumen kann man nicht unbedingt auf ihre Qualität schließen. Aber immerhin zeigen die Phosphatzemente höheren Gewichtes — deren Pulver also ein größeres spez. Gewicht besitzt — außer Standart, die besten Ergebnisse. Das ist eigentlich zu erwarten, da das leichte ZnO nicht die gleiche Güte besitzt wie das schwere und auch billiger herzustellen ist.

2. Eine Hydratation ist bei allen Körpern, bei den Silikat-Zementen sowohl, als auch bei den Phosphat-Zementen festzustellen; sie sind also in das große Gebiet der Hydraulite einzureihen.

Die überraschende Abnahme mancher Prüfkörper, z. B. Bayer nach dem 2. Tag der Wässerung erkläre ich mir folgendermaßen:

a) Sie ist nur eine scheinbare, insofern, als der Gewichtsabnahme jeden Tag eine Wasseraufnahme entgegensteht, die von Tag zu Tag zunimmt (s. Tab. S. 9), wodurch auch die immer kleiner werdende Abnahme von Tag zu Tag zu erklären ist. Z. B. die Abnahme sei konstant — 3:

1. Tag	2. Tag	3. Tag
+ 0,5	+ 1,0	+ 1,5
— 3	— 3	— 3
— 2,5	— 2,5	— 1,5

Die Zahlen sollen des besseren Verständnisses wegen nur als Beispiel dienen.

b) Es ist aber auch anzunehmen, daß die, für die Wässerung nötige maximale Festigkeit nach dem halbstündigen Verweilen im Thermostaten noch nicht erreicht ist, daß dann also Teile des Körpers sofort zu Beginn der Wässerung „fortgeschwemmt" wurden; die maximale Festigkeit wurde also in diesem Falle erst später (vielleicht nach 2 Std.) im Wasser durch Hydratation erreicht.

3. Die Hydratationsphasen, die zu einer Erhärtung der diesen Phasen unterworfenen Materie führen, sind bei den verschiedenen Materien verschieden groß. In keinem Falle dauert die Hydratation länger als 6 Tage. Bei theoretischen Betrachtungen wäre man leicht geneigt zu sagen, daß diejenigen Materialien, die schon sehr frühzeitig im Wasser an Gewicht verlieren, in Milchsäure einen größeren Verlust zu erleiden hätten. Aber aus der Tabelle ist klar ersichtlich, daß man solche Schlüsse zu ziehen nicht berechtigt ist.

4. Um sich ein wirkliches Urteil über ein Material erlauben zu können, ist nicht der Gewichtsverlust maßgebend, sondern der Verlust an Volumen. Diese Volumenabnahme ist aber nicht, wie schon einmal erwähnt, Verlust im Sinne einer Schrumpfung; sie wird aus dem Gewichtsverlust errechnet.

Um nur ein Beispiel herauszunehmen. Vergleichen wir die Werte von Bayer normalhärtendem und schnellhärtendem Zement; bei dem einen ein durchschnittlicher Gewichtsverlust von — 28 mmg, bei dem andern von — 31 mmg. Das sind verhältnismäßig große Gewichtsdifferenzen. Den Schluß, den man aus beiden zieht, ist der, daß das eine Material (das schnellhärtende) von besserer Qualität ist als das andere. Das überraschte mich natürlich bei einem und demselben Material, und ich kam auf den Gedanken, diese Werte in Volumenverluste umzurechnen, und da ergibt sich ein ganz anderes Bild, die beiden Werte bzw. Qualitäten rücken nicht nur einander viel näher, sondern umgekehrt, das vorher als Zement von geringerer Güte betrachtete Zement, ist sogar etwas resistenter gegen Säure als das andere, was theoretisch auch zu erwarten ist, denn normalhärtendes Bayer wurde dicker angerieben.

5. Eine merkwürdige Erscheinung ist die, daß bei den Kontrollmessungen mancher Zemente eine noch etwas größere Abnahme erfolgte (die nicht mehr im Bereich der Fehlergrenze liegt) als vorher, bei den anderen Zementen dagegen war die Abnahme nach der zweiten 3tägigen Säuerung kleiner.

Die 2. größere Abnahme ist aus einer sehr einleuchtenden Ueberlegung zu erklären. Nachdem die Körper 3 Tage in Säure lagen, sind ihre Oberflächen angerauht und die vielen winzig

kleinen Erhebungen werden nachher mit größerer Intensität angegriffen, als eine glatte Oberfläche.

Die Erklärung der kleineren 2. Abnahme wäre folgendermaßen: Denken wir uns den Zylinder in verschiedene Schichten. Die Erhärtung schreitet von außen nach innen. Zunächst erhärtet die äußere Schicht, der von außen kein Druck entgegenwirkt. Anders bei der nächsten Schicht. Voraussetzung ist nun, daß die Erhärtung der einzelnen Schichten unter geringer Expansion erfolgt. Der Expansion dieser 2. Schicht wirkt die bereits erhärtete erste Schicht entgegen. In derselben Weise würden die nächsten Schichten erhärten, nur mit dem Unterschied, daß sie immer weniger expandieren können. Es folgt also daraus, daß die Härte und Dichte der Zementmassen von außen nach innen zunehmen und daß die äußere Schicht die geringste Härte haben muß.

Das wäre evtl. eine Erklärung für diese Erscheinung, aber diese Ueberlegung würde natürlich für alle Zemente gelten und damit wäre aber wieder der 1. Fall einer zweiten größeren Abnahme nicht zu erklären.

6. Die Ergebnisse zeigen, daß die einzelnen Fabrikate sich in ihrer Qualität, d. h. in ihrer Resistenz gegen den chemischen Angriff, im großen und ganzen nicht allzusehr unterscheiden. Sehr gute Werte wurden bei den Silikaten bei Degussa festgestellt, ebenfalls gut sind die Werte von Supra und Crystone. Bei Degussa konnte ich eine besonders gute Verarbeitungsmöglichkeit und durch blinde andere Versuche eine schöne dauernde Transparenz beobachten.

Bei den Phosphatzementen sind als sehr gut zu bezeichnen vor allem Bayer, dann auch Fixodont, Degussa und Supra. Bei Standart erhielt ich schlechte Werte. Die Werte von Solila, Walter sind, verglichen mit den Durchschnittswerten, nicht als besonders gut zu bezeichnen.

Aber im großen und ganzen kann man sagen, daß ein allzu großer Unterschied nicht besteht.

7. Interessant ist auch noch die Feststellung, daß im Durchschnitt die Werte der Phosphatzemente denen der Silikatzemente sehr nahe stehen. Von einer viel größeren Widerstandsfähigkeit der Silikatzemente gegen chemische Einflüsse gegenüber den Phosphatzementen kann nicht die Rede sein. Aus den Ergebnissen erfolgt z. B. glatt: das Degussa-Phosphatzement besitzt dieselbe Widerstandsfähigkeit gegen Säure und damit auch dieselbe Widerstandsfähigkeit gegen den chemischen Angriff der Mundflüssigkeit wie die Silikatfabrikate Supra und Crystone.

Die Versuche an Zementen, die zu dick bzw. zu dünn angerieben wurden, sind schon z. T. diskutiert worden. Ich möchte noch erwähnen, daß theoretisch betrachtet, die Hydratationsphasen bei den zu dick angerührten Zementen größer sein müssen, d. h. die Hydratation länger dauern muß, als bei den zu dünn und normal angeriebenen. Das stimmt auch mit den gefundenen Ergebnissen überein (s. Tab. S. 25 ff.). Ebenso müßten die Hydratationsphasen der zu dünn angeriebenen Zemente kleiner sein als bei den normal angerührten, was mit den Ergebnissen, außer bei Degussa, übereinstimmt. Vielleicht liegt hier ein Fehler vor, zu erklären ist jedenfalls diese Erscheinung nicht.

Ueber die Gewichtsverluste bzw. Volumenverluste habe ich im allgemeinen Teil schon gesprochen.

Zusammenfassend kann man sagen, daß im Laufe der Jahre und Jahrzehnte schon große Erfolge in der Verbesserung der Silikatzemente und vor allem der Phosphatzemente erzielt wurden. Wenn einzelne Verarbeiter über größere Mißerfolge berichten (z. B. von einem Schwinden der Transparenz bei den Silikatzementen und einer geringen Haftintensität bei den Phosphatzementen), so ist das wohl einzig und allein ihnen selbst zuzuschreiben, da sie die genauen Vorschriften bei der Verarbeitung nicht eingehalten haben. Diese Vorschriften sind sehr umfassend, aber wenn ein voller Erfolg erzielt werden soll, muß jede einzelne unbedingt genauestens beachtet werden.

Nachtrag.

Ich möchte zu dem Gebiete der Giftigkeit der Zemente noch folgendes hinzufügen: Man nimmt, wie erwähnt, im allgemeinen an, daß das Absterben der Pulpa durch freie Phosphorsäure hervorgerufen wird, und daß dafür auch wesentlich ist, ob die Zementflüssigkeit freie Säure enthält oder nicht.

Greve hat im Jahre 1906 als erster in der nicht rationellen Zusammensetzung der Zemente die Ursache ihrer Giftigkeit gesehen. Er glaubte bereits annehmen zu dürfen, daß die Zusammensetzung der Silikatpulver nicht eine derartige ist, daß sie die Zementsäuren zu neutralisieren vermögen und daß eben die überschüssige freie Säure, weil sie lange Zeit nicht gebunden wird, die gefährlichen Irritationen der Pulpa hervorruft. Dieser Hinweis war äußerst wertvoll, denn gerade er wies auf den Wert von Basis (CaO etc.) zur Hebung der Giftigkeit der Zemente hin. Und andererseits wies er auch indirekt damit darauf hin, die Giftigkeit der Zemente dadurch zu beheben, daß die Zementsäuren noch vor

Verrühren mit dem Pulver mit starken Basen in weitgehendstem Maße abzusättigen sind.

Wie gesagt, man nimmt also an, daß die Giftigkeit durch freie Säure hervorgerufen wird. Man ging nun daran, die freie Phosphorsäure zu bestimmen. Dabei sind den Autoren Fehler unterlaufen, wodurch diese Methode als nicht einwandfrei, ja sogar als vollkommen falsch erklärt werden muß. Kulka hat die Zementkörper 20 Minuten nach dem Mischen fein pulverisiert, das Pulver mit viel Wasser versetzt, die Flüssigkeit nach 2 Tagen abfiltriert und mit n/100 Kalilauge titriert. Die auf diese Weise gefundenen Zahlen wurden als freie Phosphorsäure berechnet.

Dazu ist folgendes zu sagen: Durch Berühren dieser noch nicht vollständig erhärteten bzw. abgebundenen Zementmassen mit viel Wasser, werden

1. die Zementmassen ganz oder auch nur teilweise ganz zersetzt,
2. bei Zahnzementen mit Zinksalzlösungen als Flüssigkeit auch diese in neue Komponenten gespalten.

Die sauer reagierenden Zersetzungsprodukte verschiedenartigster Zusammensetzung gehen z. T. in Lösung. Durch Titration des Filtrats bestimmt der Autor den Gehalt an Stoffen, die sich z. T. sekundär bilden und in der ursprünglichen Masse gar nicht enthalten sind.

Charakteristisch ist auch das Lakmusexperiment von Rawitzer. Derselbe will mit Hilfe eines blauen Lakmusstreifens die Giftigkeit der zinkoxyhaltigen Porzellanzemente beweisen. Dagegen ist zu sagen, daß die Rötung eines blauen Lakmusstreifens nicht genügt, um von einer Säurewirkung im Sinne einer schädigenden Wirkung auf die Pulpa zu sprechen. Es kommt doch nicht darauf an, daß eine Substanz einen blauen Lakmusstreifen rötet, sondern wie hoch der Aciditätsgrad der den blauen Lakmusstreifen rötenden Substanz ist. Z. B. konz. HCl und verd. HCl röten beide den Lakmusstreifen, und man kann deshalb daraus die verdünnte und die konzentriete Säure nicht unterscheiden.

Heute noch kann man wahrnehmen, daß die saure Reaktion einer wässerigen Metallsalzlösung (die Zinksalze von Tonerde-Phosphorsäure) durch Titration bestimmt wird und aus der Menge der gebundenen Kalilauge den Gehalt an freier Säure bestimmt. Das ist prinzipiell falsch; denn Ostwald, Knoblauch und Nernst haben einwandfrei bewiesen, daß die saure Reaktion einer wässerigen Metallsalzlösung nicht immer für eine Hydrolyse, bzw. für einen Gehalt derselben an freier Säure spricht, und die saure Reaktion der Zementflüssigkeit nicht als Beleg für einen Gehalt derselben an freier Säure gilt.

Nun möchte ich noch in diesem Zusammenhang einiges gesagt haben über die Ursache der Neurotropie der Tonerde-Phosphorsäure:

Neurotropie eines Stoffes ist, mit Ehrlich zu sprechen, die giftige Wirkung desselben auf die Nervensubstanz.

Ehrlich hat zunächst die Ansicht vertreten (Seitenkettentheorie), daß eine chemische Substanz nur dann toxisch auf die Nerven wirken kann, d. h. neurotrop ist, wenn sie mit den Nervenfasern eine feste chemische Verbindung eingeht.

Um für diese Annahme den Beweis zu erbringen, muß man naturgemäß

1. über die chem. Konstitution der Nervenfasern einige Anhaltspunkte haben,
2. auf Tatsachen hinweisen, die für eine chem. Verwandtschaft der Tonerde-Phosphorsäure mit den Nervenfasern sprechen.

Emil Fischer hat nachgewiesen, daß die Proteinstoffe, aus denen die Nerven bestehen, zusammengesetzt sind aus Aminosäuren: z. B. Glykokoll, d-Alanin, l-Leucin, d-Glutaminsäure, Amino-Oxy, Bernsteinsäure, Diaminoessigsäure usw. Die Aminosäuren verhalten sich Säuren und Basen gegenüber analog den komplexen Säuren, d. h. sie besitzen wie die zusammengesetzten Säuren eine stark ausgesprochene Baso- und Acidophilie. Sie gehen sowohl mit Basen wie mit Säuren Verbindungen ein, d. h. auch, daß solche Stoffe mit einfachen wie mit komplexen Säuren Verbindungen eingehen können. Asch behauptet, daß die Alumosilikate komplexe Säuren bzw. deren Salze darstellen. Wie weit dies anerkannt ist, entzieht sich meiner Kenntnis. Da aber auch einfache Säuren, in unserem Fall freie Phosphorsäure, mit Aminosäuren sich chemisch verbinden können (zu komplexen Säuren), ist ganz sicher bewiesen, daß die Tonerde-Phosphorsäuren im Sinne Ehrlichs neurotrop sind.

Nachtrag zur Diskussion der Mischungsverhältnisse
(d. h. der genauen Bestimmung derselben).

Eine andere Methodik, die optimal günstigste Konsistenz der Mischung festzustellen, finde ich im Versuchsnormblatt Nr. 8 der American Dental Association, gültig ab 1. 7. 35. Der Apparat, der zur Messung dient, enthält ein Glasrohr (innerer Durchmesser ca. 6,4 mm), auf welchem das Volumen von 0,5 ccm Zement markiert ist, 2 Glasplatten und ein Gewicht. Das Gewicht der Glasplatten und das Zusatzgewicht sollen zusammen 120 gr betragen. Bestimmte Gewichtsmengen des Pulvers werden mit 0,5 ccm Flüssigkeit angerieben: dann werden 0,5 ccm dieser weichen Masse abgemessen und auf eine plane Glasplatte gebracht. 3 Minuten nach

Beginn der Mischung wird eine andere gleiche Glasplatte (ca. 20 gr wiegend) und das Zusatzgewicht sorgfältig auf die weiche Masse gebracht. Das Pulvergewicht wird solange variiert, bis der Durchmesser der flach gepreßten Zementmasse 10 Minuten nach Beginn des Anreibens 30 ± 1 mm beträgt. Die Flüssigkeitsmenge wird hierbei dauernd auf 0,5 ccm konstant gehalten. Das Verhältnis Pulver zu Flüssigkeit, das sich aus dem Mittel dieser 3 Messungen ergibt, ergibt die Standart-Konsistenz. In diesem Verhältnis werden alle Probekörper angerieben.

Diese Methode ist umständlich und auch ungenau: bis 0,5 ccm dieser weichen Masse abgemessen werden, verstreicht eine gewisse Zeit, die man wohl nicht immer konstant halten kann; da die Geschwindigkeit des Reaktionsablaufes bei den verschiedenen Zementen verschieden ist, wird es ungeheuer viel Zeit beanspruchen, bis man diejenige Pulvermenge ermittelt, die dazu nötig ist, daß die resultierende Masse auf 30 ± 1 mm zusammengepreßt wird. Meiner Ansicht nach würde, auf Grund eigener Beobachtungen, keiner der Zemente nach 10 Minuten auf 30 mm zusammengepreßt worden sein. Ich meine hier besonders Phosphatzemente, die zum Füllen, also dick angerührt wurden, und sehr schnell erhärten, da nach 3 Minuten der Erhärtungsvorgang so weit fortgeschritten war, daß in der 10. Minute der vertikale Durchmesser der gepreßten Masse keine 30 mm betragen hätte.

Interessant sind auch die in diesem Blatte angegebenen Versuche über die Löslichkeit der Zemente:

$^1/_2$ ccm in der Standart-Konsistenz angeriebenen Zementmasse werden zwischen 2 planen Glasplatten gepreßt, bis sich eine Scheide von 20 mm Durchmesser ergibt. 3 Minuten nach dem Beginn des Anreibens werden die Platten mit dem Zement in einen Thermostaten von 37 Grad Cels. gebracht (für die Dauer einer Stunde). Für jede Messung werden 2 solcher Probekörper verwendet. Nach einer Stunde werden die Proben aus dem Phemostaten genommen und rasch gewogen. Die Proben werden unverzüglich in 100 ccm aqua dest. gelegt, in einem gewogenen Stöpselglas, und werden 7 Tage bei einer Temperatur von 37 Grad gelagert. Darnach werden die Körper von dem Wasser befreit. Auf den Proben soll sich weder eine Auskristallisation noch eine Ausdehnung bemerkbar machen. Das Wasser wird wenig unterhalb 100 Grad eingedampft. Die Flasche wird dann bei 150 Grad bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Differenz zwischen dem jetzigen Gewicht der Flasche und ihrem ursprünglichen, ergibt ein Maß für die Löslichkeit. Diese Gewichtszunahme dividiert durch das Gewicht der Probekörper mal 100 ergibt die prozentuale Gewichtsabnahme. Der Mittelwert von 2 Messungen ergibt, aufgerundet auf 0,1%, die Löslichkeit.

Diskussion: Das Verweilen der Probekörper für 1 Std. im Thermostaten ist auf alle Fälle richtig und genau, dagegen ist die Verwendung von destilliertem Wasser, aus den verschiedenen schon angeführten Gründen, als Beanspruchungsflüssigkeit nicht zu billigen. Wasser ist nämlich wenig aktiv, entspricht ganz und gar nicht den Mundverhältnissen, und ferner sind die erzielten Gewichtsverluste nicht die wahren, da ja die einzelnen Körper Hydratationsphasen durchmachen. Ferner ist in den Ausführungen nicht angegeben, auf welche Art und Weise die Spuren von anhaftender Flüssigkeit vom Körper entfernt wurden, was ja ebenfalls sehr wichtig ist.

Die Versuche wurden im Metall-Laboratorium der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt Pforzheim, vorm. Rössler (Vorstand Dr. Spanner)), durchgeführt.

Am Schlusse meiner Arbeit möchte ich es nicht unterlassen, Herrn Prof. Dr. Greve für die Ueberlassung des Themas und die liebenswürdige Unterstützung meinen herzlichen Dank auszusprechen. Mein besonderer Dank gilt dem Leiter des Laboratoriums, Herrn Dr. Spanner, der mich jederzeit bereitswilligst mit Rat und Tat unterstützte.

Mischungsverhältnisse:

Gewicht des Pulvers: 300 mmg.
Gewicht der Flüssigkeit: ca. 100 mmg.

Silikatzemente.

1. Degussa:	100 : 48
2. Translucin:	100 : 46
3, Lithodont:	100 : 69
4. Chrystone:	100 : 52
5. Supra:	100 : 47
6. Syntrex:	100 : 43

Phosphatzemente.

1. Degussa: schnellhärtd.	100 : 50
2. „ normalhärtd.	100 : 48
3. Bayer: schnellhärtd.	100 : 56
4. „ normalhärtd.	100 : 44
5. Harvard:	100 : 39
6, Lapigonit-Alpha:	100 : 58
7. Standart: light improved	100 : 46
8. Walter u. Schmitt: Steinzement	100 : 53
9, Supra:	100 : 37
10. Salvit: (De Trey)	100 : 43
11. Solila: „	100 : 47
12. Fixodont: „	100 : 44

Kontrolle

(die hier gefundenen Werte verwendete ich für meine Versuche):

Silikatzemente.

1. Degussa:	100 : 48
2. Translucin:	100 : 47
3. Lithodont:	100 : 70

Für meine Versuche benötigte ich bei Lithodont — entsprechend dem Mischungsverhältnis eine Menge von 1021 mmg Pulver und 715 mmg Flüssigkeit. Beim vorschriftsmäßigen Anrühren der Probekörper blieb eine gewisse Menge Pulver übrig, die zurückgewogen einem Mischungsverhältnis von 100 : 81 entsprach.

4. Crystone:	100 : 52
5. Supra:	100 : 45
6. Syntrex:	100 : 45

Phosphatzemente.

1. Degussa: schnellh.	100 : 50
2. „ normalh.	100 : 49
3. Bayer: schnellh.	100 : 56
4. „ normalh.	100 : 45
5. Harvard:	100 : 40
6. Lapigonit-Alpha	100 : 59
7. Standart: (Schanghai)	100 : 46
8. Walter u. Schmitt:	100 : 52
9. Supra:	100 : 38
10. Salvit:	100 : 44
11. Solila:	100 : 47
12. Fixodont:	100 : 45

Bei Salvit und Solila traten dieselben Erscheinungen auf wie bei Lithodont, nur nicht in diesem Ausmaße. Bei beiden blieb beim Herstellen der Probekörper eine gewisse Menge Pulver übrig, die zurückgewogen beim Salvit einem Mischungsverhältnis von 100 : 49 und bei Solila 100 : 52 entsprachen.

Gewicht der Prüfkörper:

Silikatzemente.

1. Degussa:

vor der Wässerung:

a) 381,3 mmg
b) 380,1 mmg

nach der Wässerung:

am 2. Tag: eine Gewichtszunahme bei:
a) + 2,9 mmg
b) + 2,3 mmg

am 4. Tag:
a) + 0,3 mmg
b) + 0,1 mmg

am 6. Tag: eine Gewichtsabnahme:
a) — 0,3 mmg
b) — 0,4 mmg

2. Translucin:

vor der Wässerung:

a) 391,6 mmg
b) 390,3 mmg

nach der Wässerung:

am 2. Tag: eine Gewichtszunahme:
a) + 1,6 mmg
b) + 1,0 mmg

am 4. Tag: eine Gewichtsabnahme:
a) — 0,5 mmg
b) — 0,1 mmg

3. Lithodont:

vor der Wässerung:

a) 353,4 mmg
b) 354,6 mmg

nach der Wässerung:

am 2. Tag: eine Gewichtsabnahme:
a) — 1,8 mmg
b) — 1,3 mmg

4. Crystone:

vor der Wässerung:

a) 366,2 mmg
b) 369,0 mmg

nach der Wässerung:

am 3. Tag: eine Gewichtszunahme:
a) + 2,4 mmg
b) + 2,7 mmg

am 5. Tag: eine Gewichtsabnahme:
a) — 0,7 mmg
b) — 1,2 mmg

am 7. Tag:
a) — 2,2 mmg
b) — 2,3 mmg

5. Supra:

vor der Wässerung:

a) 378,6 mmg
b) 385,6 mmg

nach der Wässerung:
am 3. Tag: eine Gewichtszunahme:
a) + 3,1 mmg
b) + 2,8 mmg
am 5. Tag: eine Gewichtsabnahme:
a) — 1,3 mmg
b) — 0,8 mmg
am 7. Tag:
a) — 0,7 mmg
b) — 0,2 mmg

6. Syntrex:
vor der Wässerung:
a) 366,5 mmg
b) 371,4 mmg

nach der Wässerung:
am 2. Tag: eine Gewichtszunahme:
a) + 0,5 mmg
b) + 1,0 mmg
am 3. Tag: eine Gewichtsabnahme:
a) — 0,7 mmg
b) — 0,2 mmg

Phosphatzemente.

1. Degussa: schnellh.
vor der Wässerung:
a) 495,2 mmg
b) 407,0 mmg

nach der Wässerung:
am 3. Tag: eine Gewichtszunahme:
a) + 2,0 mmg
b) + 2,2 mmg
am 5. Tag: eine Gewichtsabnahme:
a) — 1,1 mmg
b) — 2,0 mmg
am 7. Tag:
a) — 1,2 mmg
b) — 1,7 mmg

2. Degussa: normalh.

vor der Wässerung:

a) 543,4 mmg
b) 537,4 mmg

nach der Wässerung:

am 3. Tag: eine Gewichtszunahme:
a) + 2,0 mmg
b) + 2,8 mmg

am 5. Tag: eine Gewichtsabnahme:
a) — 1,2 mmg
b) — 1,7 mmg

am 7. Tage:
a) — 0,8 mmg
b) — 1,0 mmg

3. Bayer: schnellh.

vor der Wässerung:

a) 496,2 mmg
b) 499,0 mmg

nach der Wässerung:

am 2. Tag: eine Gewichtsabnahme:
a) — 2,8 mmg
b) — 3,3 mmg

am 4. Tag:
a) — 1,0 mmg
b) — 1,6 mmg

am 6. Tag:
a) — 0,6 mmg
b) — 0,2 mmg

4. Bayer: normalh.

vor der Wässerung:

a) 553,0 mmg
b) 554,7 mmg

nach der Wässerung:

am 3. Tag: eine Gewichtsabnahme:
a) — 2,5 mmg
b) — 2,8 mmg

am 5. Tag:
a) — 1,0 mmg
b) — 0,4 mmg
am 7. Tag:
a) — 0,6 mmg
b) — 0,4 mmg

5. Harvard:
vor der Wässerung:
a) 573,0 mmg
b) 570,0 mmg

nach der Wässerung:
am 2. Tag: eine Gewichtsabnahme:
a) — 1,1 mmg
b) — 1,3 mmg
am 4. Tag:
a) — 0,2 mmg
b) — 0,4 mmg
am 6. Tag:
a) — 0,8 mmg
b) — 0,1 mmg

6. Lapigonit-Alpha:
vor der Wässerung:
a) 453,9 mmg
b) 449,3 mmg

nach der Wässerung:
am 2. Tag: eine Gewichtszunahme:
a) + 0,1 mmg
b) + 0,2 mmg
am 4. Tag: eine Gewichtsabnahme:
a) — 0,5 mmg
b) — 0,6 mmg
am 6. Tag:
a) — 1,4 mmg
b) — 0,8 mmg

7. Standart:
vor der Wässerung:
a) 525,0 mmg
b) 528,4 mmg

nach der Wässerung:
am 2. Tag: eine Gewichtsabnahme:
a) — 2,3 mmg
b) — 1,9 mmg
am 4. Tag:
a) — 1,8 mmg
b) — 2,1 mmg
am 6. Tag:
a) — 0,7 mmg
b) — 0,3 mmg

8. Walter u. Schmitt:
vor der Wässerung:
a) 406,2 mmg
b) 401,6 mmg

nach der Wässerung:
am 2. Tag: eine Gewichtsabnahme:
a) — 0,3 mmg
b) — 0,7 mmg
am 4. Tag:
a) — 0,6 mmg
b) — 0,2 mmg

9. Supra:
vor der Wässerung:
a) 502,8 mmg
b) 501,0 mmg

nach der Wässerung:
am 2. Tag: eine Gewichtsabnahme:
a) — 2,4 mmg
b) — 2,7 mmg

10. Salvit:
vor der Wässerung:
a) 383,6 mmg
b) 387,2 mmg

nach der Wässerung:
am 2. Tag: eine Gewichtszunahme:
a) + 0,6 mmg
b) + 0,5 mmg

am 3. Tag: eine Gewichtsabnahme:
a) — 0,4 mmg
b) — 0,1 mmg

11. Solila:

vor der Wässerung:
a) 440,8 mmg
b) 432,8 mmg

nach der Wässerung:
am 2. Tag: eine Gewichtszunahme:
a) + 0,1 mmg
b) ± 0 mmg
am 3. Tag: eine Gewichtsabnahme:
a) — 0,4 mmg
b) — 0,3 mmg

12. Fixodont:

vor der Wässerung:
a) 520,7 mmg
b) 543,5 mmg

nach der Wässerung:
am 2. Tag: eine Gewichtszunahme:
a) + 3,1 mmg
b) + 2,5 mmg
am 3. Tag:
a) + 0,7 mmg
b) + 0,5 mmg
am 5. Tag: eine Gewichtsabnahme:
a) — 0,2 mmg
b) ± 0 mmg

Ich möchte hierzu bemerken, daß der in diesen Tabellen angeführte letzte Tag der Gewichtsabnahme der Tag war, an welchem die Probekörper in die 1%ige Milchsäure-Kochsalzlösung gebracht wurden.

Vergleichende Gewichtsdifferenz nach 2 bzw. 3 Tagen

(Mittelwerte):

Silikatzemente.

1. Degussa:	+ 2,45 mmg
2. Translucin:	+ 1,3 mmg
3. Lithodont:	— 1,55 mmg
4. Crystone: (nach 3 Tagen)	+ 2,55 mmg
5. Supra: (nach 3 Tagen)	+ 2,95 mmg
6. Syntrex:	+ 0,75 mmg

Phosphatzemente.

1. Degussa: schnellh. (n. 3 Tg.)	+ 2,1 mmg
2. „ normalh. (n. 3 Tg.)	+ 2,4 mmg
3. Bayer: schnellh.	— 3,05 mmg
4. „ normalh. (n. 3 Tg.)	— 2,75 mmg
5. Harvard:	— 1,2 mmg
6. Lapigonit-Alpha:	+ 0,15 mmg
7. Standart:	— 2,1 mmg
8. Walter u. Schmitt:	— 0,5 mmg
9. Supra:	— 2,55 mmg
10. Salvit:	— 0,25 mmg
11. Solila:	+ 0,05 mmg
12. Fixodont:	+ 2,8 mmg

Vergleichende Gewichtsdifferenz nach 4 bzw. 5 bzw. 3 Tagen:

Silikatzemente.

1. Degussa:	+ 0,2 mmg
2. Translucin:	— 0,3 mmg
3. Lithodont:	— 1,55 mmg
4. Crystone: (n. 5 Tg.)	— 0,95 mmg
5. Supra: (n. 5 Tg.)	— 1,05 mmg
6. Syntrex: (n. 3 Tg.)	— 0,45 mmg

Phosphatzemente.

1.	Degussa: schnellh. (n. 5 Tg.)	— 1,55 mmg
2.	„ normalh. „	— 1,45 mmg
3.	Bayer: schnellh.	— 1,3 mmg
4.	„ normalh. (n. 5 Tg.)	— 0,7 mmg
5.	Harvard:	— 0,3 mmg
6.	Lapigonit-Alpha:	— 0,55 mmg
7.	Standart:	— 1,95 mmg
8.	Walter u. Schmitt:	— 0,4 mmg
9.	Supra:	
10.	Salvit: (nach 3 Tagen)	— 0,25 mmg
11.	Solila: (nach 3 Tagen)	— 0,35 mmg
12.	Fixodont: (nach 3 Tagen)	+ 0,6 mmg
	(nach 5 Tagen	— 0,1 mmg)

Gewichts- und Volumenverluste in 3 Tagen:

Volumen aller Körper = 170 cmm

Beanspruchungsflüssigkeit:

10 ccm einer 1%igen Milchsäure-Kochsalzlösung (Kochsalz = 0,3%)

Silikatzemente.

1. Degussa:

a) — 23,5 mmg = — 10,4 cmm

b) — 23,1 mmg = — 10,3 cmm

Kontroll-Messungen:

(d. h. 3 weitere Tage in Milchs. NaCl-Lg.)

a) — 23,1 mmg = — 10,22 cmm

b) — 22,7 mmg = — 10,1 cmm

2. Translucin:

a) — 26,1 mmg = — 11,3 cmm

b) — 25,8 mmg = — 11,2 cmm

Kontroll-Messungen:

a) — 26,8 mmg = — 11,6 cmm

b) — 26,2 mmg = — 11,4 cmm

3. Lithodont:

a) — 23,4 mmg = — 11,25 cmm

b) — 22,9 mmg = — 11,09 cmm

Kontroll-Messungen:

a) — 23,7 mmg = — 11,4 cmm

b) — 23,1 mmg = — 11,15 cmm

4. Crystone:

a) — 22,9 mmg = — 10,65 cmm

b) — 23,6 mmg = — 10,9 cmm

Kontroll-Messungen:

a) — 23,2 mmg = — 10,8 cmm

b) — 23,8 mmg = — 11,0 cmm

5. Supra:

a) — 24,1 mmg = — 10,8 cmm

b) — 24,4 mmg = — 10,7 cmm

Kontroll-Messungen:

a) — 23,2 mmg = — 10,4 cmm

b) — 23,7 mmg = — 10,3 cmm

6. Syntrex:

a) — 24,1 mmg = — 11,18 cmm

b) — 24,8 mmg = — 11,32 cmm

Kontroll-Messungen:

a) — 24,0 mmg = — 11,1 cmm

b) — 24,5 mmg = — 11,2 cmm

Phosphatzemente.

1. Degussa: schnellh.

a) — 31,1 mmg = — 10,7 cmm

b) — 31,6 mmg = — 10,76 cmm

Kontroll-Messungen:

a) — 31,0 mmg = — 10,65 cmm

b) — 31,7 mmg = — 10,7 cmm

2. Degussa: normalh.

a) — 33,8 mmg = — 10,6 cmm

b) — 33,2 mmg = — 10,5 cmm

Kontroll-Messungen:

a) — 33,6 mmg = — 10,5 cmm

b) — 33,0 mmg = — 10,45 cmm

3. Bayer: schnellh.

a) — 27,9 mmg = — 9,65 cmm

b) — 28,3 mmg = — 9,75 cmm

Kontroll-Messungen:

a) — 28,0 mmg = — 9,7 cmm

b) — 28,4 mmg = — 9,75 cmm

4. Bayer: normalh.

a) — 30,6 mmg = — 9,5 cmm

b) — 31,0 mmg = — 9,55 cmm

Kontroll-Messungen:

a) — 30,8 mmg = — 9,53 cmm

b) — 31,1 mmg = — 9,6 cmm

5. Harvard:

a) — 39,5 mmg = — 11,75 cmm

b) — 39,7 mmg = — 11,85 cmm

Kontroll-Messungen:

a) — 38,6 mmg = — 11,5 cmm

b) — 39,1 mmg = — 11,7 cmm

6. Lapigonit-Alpha:

a) — 29,7 mmg = — 11,2 cmm

b) — 29,3 mmg = — 11,18 cmm

Kontroll-Messungen:

a) — 30,8 mmg = — 11,6 cmm

b) — 30,2 mmg = — 11,45 cmm

7. Standart:

a) — 39,4 mmg = — 12,8 cmm

b) — 39,3 mmg = — 12,75 cmm

Kontroll-Messungen:

a) — 39,8 mmg = — 13,0 cmm

b) — 39,2 mmg = — 12,7 cmm

8. Walter u. Schmitt:

a) — 29,1 mmg = — 12,2 cmm

b) — 28,6 mmg = — 12,15 cmm

Kontroll-Messungen:

a) — 28,6 mmg = — 12,0 cmm

b) — 28,0 mmg = — 11,9 cmm

9. Supra:

a) — 30,9 mmg = — 10,5 cmm

b) — 31,4 mmg = — 10,7 cmm

Kontroll-Messungen:

a) — 30,8 mmg = — 10,45 cmm

b) — 31,1 mmg = — 10,6 cmm

10. Salvit:

a) — 25,7 mmg = — 11,4 cmm

b) — 26,2 mmg = — 11,5 cmm

Kontroll-Messungen:

a) — 25,2 mmg = — 11,2 cmm

b) — 25,9 mmg = — 11,4 cmm

11. Solila:

a) — 33,2 mmg = — 12,8 cmm

b) — 32,6 mmg = — 12,82 cmm

Kontroll-Messungen:

a) — 32,3 mmg = — 12,5 cmm

b) — 32,0 mmg = — 12,6 cmm

12. Fixodont:

a) — 30,2 mmg = — 9,8 cmm

b) — 31,0 mmg = — 10,65 cmm

Kontroll-Messungen:

a) — 31,2 mmg = — 10,1 cmm

b) — 31,9 mmg = — 9,9 cmm

NB. Die Volumenabnahme der Probekörper wird gefunden nach der Gleichung:

Gewicht des Körpers vor der Beanspruchung : Volumen des Körpers (170 cmm)

= Gew.-Abnahme des Körpers in Milchs. NaCl : X.

Bei der Kontroll-Messungen lautet die Gleichung entsprechend:

Gew. d. Körp. nach der 3täg. Beanspruchung durch Milchs. : seinem neuen Volumen (z. B. 170 — 10,35 = 159,65)

= Gew.-Abnahme nach weiteren 3 Tagen : X.

Versuche an 2 Zementsorten, bei welchen das optimal günstigste Mischungsverhältnis nicht eingehalten wurde.

Phosphatzement wurde 10 Teile über und 10 Teile unter der Norm angerieben.

Silikat: 10 Teile über und 5 Teile unter der Norm.

(Bei Silikat konnten 10 Teile unter der Norm deswegen nicht eingehalten werden, weil bei diesem Mischungsverhältnis das Zement überhaupt nicht verarbeitbar ist.)

Gewicht der Prüfkörper:

Silikatzemente.

1. Degussa: 100 : 58

vor der Wässerung:

a) 362,5 mmg

b) 361,3 mmg

nach der Wässerung:

am 5. Tag: eine Gewichtszunahme:
a) + 3,3 mmg
b) + 3,3 mmg

am 6. Tag: eine Gewichtsabnahme:
a) — 0,5 mmg
b) ± 0 mmg

2. Degussa: 100 : 43
vor der Wässerung:

a) 384,4 mmg
b) 378,4 mmg

nach der Wässerung:

am 5. Tag: eine Gewichtszunahme:
a) + 3,3 mmg
b) + 5,1 mmg

am 6. Tag:
a) ± 0 mmg
b) + 0,2 mmg

Phosphatzemente.

1. Lapigonit-Alpha: 100 : 70
vor der Wässerung:

a) 408,8 mmg
b) 444,4 mmg

nach der Wässerung:

am 5. Tag:
a) — 1,1 mmg
b) + 0,8 mmg

am 6. Tag:
a) — 0,6 mmg
b) — 0,8 mmg

2. Lapigonit-Alpha: 100 : 50
vor der Wässerung:

a) 465,6 mmg
b) 469,2 mmg

nach der Wässerung:
am 5. Tag: eine Gewichtszunahme:
a) + 1,2 mmg
b) + 1,8 mmg
am 6. Tag:
a) + 0,6 mmg
b) + 0,1 mmg
am 7. Tag: eine Gewichtsabnahme:
a) — 0,2 mmg
b) — 0,3 mmg

Vergleichende Gewichtsdifferenzen nach 5 Tagen:
(Mittelwerte)

Silikatzemente.

1. Degussa: 100 : 58 + 3,3 mmg
2. Degussa: 100 : 43 + 4,2 mmg

Phosphatzemente.

1. Lapigonit-Alpha: 100 : 70 — 0,15 mmg
2. Lapigonit-Alpha: 100 : 50 + 1,5 mmg

Vergleichende Gewichtsdifferenzen nach 6 Tagen:
(Mittelwerte)

Silikatzemente.

1. Degussa: 100 : 58 — 0,25 mmg
2. Degussa: 100 : 43 + 0,1 mmg

Phosphatzemente.

1. Lapigonit-Alpha: 100 : 70 — 0,7 mmg
2. Lapigonit-Alpha: 100 : 50 + 0,35 mmg

Gewichts- und Volumenverluste in 3 Tagen:

Volumen aller Körper = 170 cmm

Beanspruchungsflüssigkeit:

10 ccm einer 1%igen Milchs.-Lsg. + (0,3%ige NaCl-Lösung)

Silikatzemente.

1. Degussa: 100 : 58

a) — 29,3 mmg = — 13,7 cmm

b) — 29,1 mmg = — 13,55 cmm

Kontroll-Messungen:

(d. h. nach 3 weiteren Tagen in Milchsäurelösung)

a) — 26,3 mmg = — 12,4 cmm

b) — 26,0 mmg = — 12,1 cmm

2. Degussa: 100 : 43

a) — 25,1 mmg = — 11,1 cmm

b) — 26,1 mmg = — 11,6 cmm

Kontroll-Messungen:

a) — 25,6 mmg = — 11,2 cmm

b) — 26,8 mmg = — 11,85 cmm

Phosphatzemente.

1. Lapigonit-Alpha: 100 : 70

a) — 29,6 mmg = — 12,4 cmm

b) — 31,6 mmg = — 12,2 cmm

Kontroll-Messungen:

a) — 31,2 mmg = — 13,0 cmm

b) — 33,2 mmg = — 12,7 cmm

2. Lapigonit-Alpha: 100 : 50

a) — 29,4 mmg = — 10,7 cmm

b) — 30,1 mmg = — 10,9 cmm

Kontroll-Messungen:

a)	— 30,0 mmg	b)	— 30,5 mmg
=	— 10,92 cmm	=	— 11,0 cmm

NB. Die Volumenabnahme der Probekörper wurde auf demselben Wege gefunden wie bei den vorigen Versuchen.

Zur besseren Erläuterung möchte ich bemerken, daß die Beanspruchungsflüssigkeit bei sämtlichen Versuchen eine 1%ige Milchsäure—0,3%ige NaCl-Lösung ist. d. h. in 1 Liter sind 10 gr Milchsäure und 3 gr Kochsalz; ferner ist der Lösung zwecks ihrer Haltbarkeit 1%iges Phenol beigegeben.

Literaturverzeichnis:

Abraham: Das Wesen der Zahnzemente. D. M. f. Z. 1927, Heft 14.
American Dental Association Versuchsnormblatt, gültig ab 1. 7. 35.
Asch: Die Silikate in chemischer und technischer Beziehung, 1911.
— —: Die Grundbedingungen zur Herstellung widerstandsf. Silikatfüllungen, D. ZZ. 1909, Nr. 16 u. 17.
Brunetti: Phosphatz. Rio Italien Stom. 1933, Heft 5.
Dannel: Elektrochemie u. ihre phys.-chem. Unterlagen, Bd. 1 und 2 (Göschen).
Dieck: Ueber methodische Prüfg. der Silikatzemente, D. M. f. Z. 1922, Heft 8 u. 10.
Ehrlich: Ueber den jetzigen Stand der Chemotherapie, 1909.
Emil Fischer: Unters. über Aminosäuren, Kalypeptide u. Prot. 1906.
Friedrich: Das Volumenverhalten, Löslichkeit u. Färbbark. von Zn. u. Al.-Phos.-Z. Med. Diss. 1930, Tübingen.
Goldberg: Bakterien der Mundhöhle. Zentralbl. f. Bakt. u. Parasitenkunde, 1899.
Golder: Die Grundlagen der meth. Prüfg. von Zn. u. Al.-Phosphatzementen. Med. Diss. 1931, Tübingen.
Greve: Zur Chemie der Silikatzemente. D. M. f. Z. 1906.
— —: Theoret. u. prakt. Stud. über Zahnzemente. D. M. f. Z. 1913.
Günther: Einführung in d. Stud. d. Bakteriol. 1898.
Hearly: Ueber Phosph.- u. Silik.-Zemente. The Dental Sciens Journal of Australia, 1933.
Hänsel: Ueber die Methode der Silikatzementprfg., ihre Vereinfachg. und Bewertg. D. M. f. Z. 1922.
v. Hofen: Die Abbindungszeiten, Druckfestigkeit, Seßfestigkeit von Zn. u. Al.-Phosphatzementen. Med. Diss. Tübingen 1931.
Jung: Bakterien der Mundhöhle. Z. f. B. Bd. 16, 1894.
Kantorovicz: Lehrbuch d. Zhkde. Bd. 1, 2, 3.
Kistler u. Kearby: Al.-Silik. Chem. Z.-Bl. 35.
Kleinsorgen: Chem. d. Silik.-Zem. D. M. f. Z. 1909.
Kulka: Ueber die wichtigst. mech. u. chem. Eigensch. d. Silikatz. u. Zn.-Phosphatz. Oest.-Ung. V. b. Z. 07.
— —: Ueber die Möglichk. chem. bzw. path. Wirk. von Zem. Oest.-Ung. f. Z. 1911.
— —: Weitere Beiträge zur Chemie der Silikatzemente. Oest.-Ung. f. Z. 1909, H. 4.
— —: Ein Nachtr. z. Prüf. d. Sil.-Zem. Oest.-Ung. f. Z. 1910, H. 1.
— —: Die neuen Zahnz. u. ihre Eigenschaften. Z. f. St. Oe. 1927.
— —: Welchen Wert haben Laborversuche f. Beurteilung unserer Füllmaterialien? Z. f. St. Oe. 1927.
Miller: Die Mikroorganismen der Mundhöhle. 1892.
— —: dto. Zentralbl. f. Bakteriol. 1894, Bd. 16.
— —: Pathog. Bakterienarten. D. Cosm. 1891.
— —: Bakterio-Pathol. der Zahnpulpa. Zentralbl. f. Bakt. Bd. 6, 1894.
Morgenstern: Zeitgemäße Betrachtung über Silikatzemente. D. M. f. Z. 1908, Heft 4.

— —: Falsche Bahnen f. d. Zementuntersuch. Z. f. St. 1908.
— —: Unters. d. Sil. u. Zn.-Phosph.-Zem. unter bes. Berücksichtig. ihrer phys. Eigenschaft. Oest.-Ung. V. f. Z. 1905, Nr. 4.
— —: Ueber d. Verhalten d. Silik.-Z. in Theorie u. Praxis. B. z. H. 09.
Nernst: Theor. Chem. Chem. Zeit, 1893.
Ostwald: Lehrb. d. allg. Chem.
Port-Euler: Lehrb. d. Zhkde.
Proell: Experiment. Untersuch. ü. d. Ursache des Zahnpulpentodes u. d. Silikat-Zem., nebst theor. prakt. Stud. ü. Zem. u. andere Füllmaterialien. D. M. f. Z. 1913.
— —: Nachträgl. ü. Sil.-Zem. D. M. f. Z. 1916, H. 4.
Ratmann: Sind Sil.-Zem. form- und volum.-beständig? D. M. f. Z. 1928.
Rawitzer: Chemie d. Sil.-Zem. D. M. f. Z. 1909, H. 4.
Rebel: Haben unsere Al.-Phosph.-Füllg. eine spez. schädig. Wirkung auf die Pulpa? D. M. f. Z. 1913.
Richter: Weit. Erfahrg. u. Vers. mit Sil.-Zem. D. M. f. Z. 1910, H. 6.
Schmid: Unters. ü. d. Einfl. d. Dosierg. auf d. Sil.-Zem. Z. f. Zahnärztl. Materialkde. u. Metallurgie 29, H. 4.
Schreiber: Krit. Stud. der jüngsten Arbt. üb. Sil.-Zem. D. Z. W. 1909, H. 3, 16, 15.
Spanner: Klebrigk. u. Haftbark. d. Zem. D. Z. W. 1930.
— —: Chem. u. Verarbtg. d. Zeh.-Zem. Zeitschr. Zahnheilk. off. Org. d. Reichsv. auslandsdeutscher Zahn. 1930, Heft 10.
Sprungmann: Chemie u. Physik d. Sil.-Zem. D. M. f. Z. 1923.
Sünder: Untersuch. über die Abhängigk. d. Sil.-Zem. von ihren Misch.-Verhältnissen. Med. Diss. 1926, Frankfurt.
Wannenmacher: Silikatzem. F. d. Z. 1927, Nr. 3.
Weikart: Untersuchungen über Sil.-Zem. D. M. f. Z. 1930.

Lebenslauf.

Ich wurde am 21. Februar 1911 im Bamberg als Sohn des Kaufmanns Heinrich Jakob und dessen Ehefrau Antonie geboren. Vier Jahre besuchte ich die Volksschule; im Frühjahr 1930 machte ich das Abitur und studierte dann Zahnheilkunde. Im Frühjahr 1934 wurde ich approbiert, und am 5. Juni 1935 promovierte ich in Erlangen.

Ludwig Jakob.